

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CARLOS EDUARDO ALVES FEITOSA

EVOLUÇÃO DA CAMADA NITRETADA A BAIXA TEMPERATURA SOBRE GRÃOS
 α E γ DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF 2507: ESTUDO A PARTIR DE UMA
TÉCNICA DE RASTREAMENTO DE GRÃOS

CURITIBA

2020

CARLOS EDUARDO ALVES FEITOSA

EVOLUÇÃO DA CAMADA NITRETADA A BAIXA TEMPERATURA SOBRE GRÃOS
 α E γ do AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF 2507: ESTUDO A PARTIR DE UMA
TÉCNICA DE RASTREAMENTO DE GRÃOS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Área de Concentração: Manufatura, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto

Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

F311e Feitosa, Carlos Eduardo Alves
Evolução da camada nitretada a baixa temperatura sobre grãos α E γ do aço inoxidável duplex SAF 2507: estudo a partir de uma técnica de rastreamento de grãos [recurso eletrônico] / Carlos Eduardo Alves Feitosa. – Curitiba, 2020.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2020.

Orientador: Silvio Francisco Brunatto.
Coorientador: Rodrigo Perito Cardoso.

1. Nitretação. 2. Aço inoxidável. I. Universidade Federal do Paraná. II. Brunatto, Silvio Francisco. III. Cardoso, Rodrigo Perito. IV. Título.

CDD: 672

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
MECÂNICA - 40001016040P5

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **CARLOS EDUARDO ALVES FEITOSA** intitulada: **EVOLUÇÃO DA CAMADA NITRETADA A BAIXA TEMPERATURA SOBRE GRÃOS de AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF 2507: ESTUDO A PARTIR DE UMA TÉCNICA DE RASTREAMENTO DE GRÃOS**, sob orientação do Prof. Dr. **SILVIO FRANCISCO BRUNATTO**, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 14 de Agosto de 2020.

SILVIO FRANCISCO BRUNATTO

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

CRISTIANO JOSÉ SCHEUER

Avaliador Externo (COLÉGIO TÉCNICO INDUSTRIAL DA UFSM)

CARLOS MAURÍCIO LEPIENSKI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico essa dissertação a minha família, por todo o apoio e dedicação quanto a minha formação, por acreditarem e me ensinarem sobre o poder transformador da educação e por manter meu nome constantemente em suas orações.

Dedico também a todos os meus amigos. Os de velha data pelas longas prosas e incessantes conselhos e aos novos pela visão e compromisso com ensino e qualidade da pesquisa junto a essa instituição.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, Altelino, o qual me inspira com seus exemplos de humildade e sabedoria. A minha mãe, Mara, pelo inabalável otimismo e pela resistência frente a todas as situações.

A Srta. Ana Paula Mendes, por deixar os meus dias mais belos com sua admirável presença.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PGMEC).

A todos do Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma (LTPP), em especial ao professor Dr. Silvio F. Brunatto e ao professor Dr. Rodrigo P. Cardoso pelas orientações.

Ao Laboratório de Engenharia de Superfícies da UFPR.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro.

*“Somos quem podemos ser
sonhos que podemos ter”*

Humberto Gessinger

RESUMO

A nitretação por plasma a baixa temperatura (NPBT) de aços inoxidáveis visa principalmente a obtenção de uma camada supersaturada de nitrogênio na superfície tratada, a qual é geralmente denominada de austenita-, ferrita- ou martensita-expandida por N, quando formada em aços austeníticos, ferríticos ou martensíticos, respectivamente. Inerente ao processo de nitretação por plasma, um dos fenômenos da interação plasma-superfície, envolvidos no presente processo, é o *sputtering*, que consiste na ejeção de átomos do cátodo pelo bombardeamento de partículas energéticas. Desta forma, na região mais externa em contato com o plasma, há na NPBT uma possível competição entre o evento de expansão de fases e o de *sputtering*. Assim, o presente trabalho visou estudar o efeito desses eventos concorrentes, avaliando o efeito do tempo e da temperatura de nitretação na evolução morfológica e estrutural da superfície nitretada, com ênfase no crescimento da camada tratada nas diferentes fases de um aço inoxidável duplex, no caso o aço SAF 2507. Para tanto, foi necessário desenvolver uma técnica de análise de imagem para poder acompanhar a evolução morfológica e estrutural dos domínios das fases α e γ na superfície das amostras nitretadas, a qual constituiu-se no principal objetivo do presente trabalho. Neste sentido, foram realizadas duas séries de nitretação, uma variando-se o tempo de tratamento para 1, 3, 9 e 27 h, mantendo-se constante a temperatura em 350 °C e, outra, na qual a temperatura de tratamento foi variada para 330, 350, 370, 390 e 410 °C, mantendo-se constante o tempo de tratamento em 9 h. Para avaliar as alterações morfológicas nas diferentes fases presentes nas superfícies nitretadas, a altura, representando a expansão das fases, foi definida tomando-se por base uma região não tratada na mesma amostra e aferida por microscopia confocal de varredura a laser. Para tanto, cada amostra teve uma região de sua superfície recoberta com uma máscara metálica, a qual foi previamente soldada por solda-ponto, impedindo-se assim a nitretação localizada abaixo da mesma. A caracterização estrutural da superfície nitretada foi feita com difratometria de raios-X e a dureza de cada fase foi determinada através de nanoindentação instrumentada. Os resultados indicam que a altura média das fases e a altura média das amostras aumentam para todas as condições estudadas, porém com diferentes taxas médias de crescimento para as fases austenita e ferrita, as quais apresentaram valores de 93 nm/h e 120 nm/h respectivamente, para a primeira hora de nitretação a 350 °C, ao passo que na vigésima sétima hora de nitretação na mesma temperatura houve uma inversão no comportamento de nitretação e redução na taxa média de crescimento para 14,5 nm/h e 10,6 nm/h para a austenita e ferrita, nessa ordem, indicando que a expansão da rede cristalina original prevalece sobre o efeito de *sputtering* até 27h de tratamento. Também foram encontradas evidências de uma orientação cristalina preferencial de algum grão de domínio ferrítico que tende a se expandir mais do que os demais. Por fim, tanto a rugosidade como a dureza aumentam com o tempo e a temperatura de tratamento.

Palavras-chave: Nitretação por plasma a baixa temperatura; Aço inoxidável duplex SAF 2507; Evolução de fases; *Sputtering*;

ABSTRACT

Low-temperature plasma nitriding (LTPN) of stainless steel has as main objective to obtain a nitrogen supersaturated treated surface layer, which is usually referred to as expanded- austenite, ferrite or martensite, when it is formed in austenitic, ferritic or martensitic steel, respectively. Inherent to the plasma nitriding process, sputtering is a phenomenon related to plasma-surface interaction, which consists in the ejection of atoms from the cathode by energetic particles bombardment. Therefore, in the external atomic layers in contact with plasma there is a competition between the phases expansion and sputtering. This work aims to study the effect of these two competing factors, evaluating the influence of nitriding time and temperature in the morphological and structural of nitrided surface, with emphasis on the growth of the nitrided layer in both austenitic and ferritic phases of the SAF 2507 duplex stainless steel. For that, an image analysis technique was developed to monitor the morphological and structural evolution of the α and γ domains on the nitrided surfaces, which was the main objective of this work. For this purpose two nitriding series were carried out, one varying the treatment time for 1, 3, 9 and 27 h, keeping the temperature constant at 350°C, and another in which the treatment temperature was varied at 330, 350, 370, 390 and 410 °C, keeping the treatment time constant for 9 h. To assess morphological changes in the different phases on nitrided surfaces, height changes measured in relation to an untreated region in the same treated sample were determined via confocal laser scanning microscopy. The height reference was provided by covering a specific region of the studied surface with a metallic mask, which was previously welded to the surface by spot welding, thus preventing the nitriding to occur below the mask. The characterization of phases formed on the surface was carried out by X-ray diffractometry and the hardness measurements for each phase with an instrumented nanoindenter. Results indicate that the average height of the samples increases for all the nitriding studied, however, with different growth rates for austenite and ferrite, which showed values of 93 nm/h and 120 nm/h respectively, for the first hour of nitriding at 350 °C, while for the 27th hour of nitriding at the same temperature, a nitriding behavior inversion and reduction for the growth rate were observed, indicating rates of 14,5 nm/h and 10,6 nm/h to austenite and ferrite, respectively. This result clearly shows that the expansion of the crystal lattice overcome the sputtering effect up to the 27th hour of nitriding. Evidence has also been found of a preferential crystalline orientation of some grain of ferritic domain that tends to expand more than the others. Besides, the roughness and the hardness also increase with time and temperature.

Keywords: Low-temperature plasma nitriding; SAF 2507 duplex stainless steel; Evolution of phases; Sputtering.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - DIAGRAMA SCHAEFFLER DELONG	24
FIGURA 2 - DIAGRAMA BINÁRIO Fe-Cr	25
FIGURA 3 - DIAGRAMAS PSEUDOBINÁRIOS Fe-Cr-Ni	27
FIGURA 4 - MICROGRAFIAS DE AIFs	29
FIGURA 5 - DIAGRAMA PSEUDOBONÁRIO Fe-Cr-C	30
FIGURA 6 - MICROGRAFIAS DO AIA	32
FIGURA 7 - MICROGRAFIAS DOS AID	36
FIGURA 8 - PADRÃO DE DISTRIBUIÇÃO DOS GRÃOS EM UMA ESTRUTURA DUPLEX FUNDIDA	37
FIGURA 9 - MORFOLOGIA DA AUSTENITA EM MATRIZ FERRÍTICA	38
FIGURA 10 - FRAÇÃO DE FASES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA	39
FIGURA 11 - DIAGRAMA PSEUDOBINÁRIO COM ALGUMAS LIGAS EM FUNÇÃO DA C_{req}/Ni_{eq}	40
FIGURA 12 - FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX	42
FIGURA 13 - DIAGRAMA DE TTT DOS INTERMETÁLICOS Cr_2N , χ , γ^2 E σ DO SAF 2507	43
FIGURA 14 - SOLUBILIDADE DA AUSTENITA E DA FERRITA	44
FIGURA 15 - POTENCIAL DO PLASMA E COLISÕES ENTRE ESPÉCIES	47
FIGURA 16 - DIFRATOGRAMA DO AÇO SAF 2507	55
FIGURA 17 - MICROESTRUTURA DO AÇO SAF 2507	56
FIGURA 18 - ESQUEMÁTICO DO CORTE DAS AMOSTRAS	57
FIGURA 19 - POSICIONAMENTO DAS INDENTAÇÕES, MÁSCARA DE TRATAMENTO E SOLDA-PONTO	58
FIGURA 20 - REATOR DE NITRETAÇÃO E ACESSÓRIOS	61
FIGURA 21 - ESQUEMÁTICO DA CÂMARA DE TRATAMENTO	61
FIGURA 22 - SEQUÊNCIA DE TRATAMENTO	63
FIGURA 23 - TRATAMENTOS DE IMAGENS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL	66
FIGURA 24 - ALTURA GLOBAL E ALTURA LOCAL	68
FIGURA 25 - DISTRIBUIÇÃO NORMAL E T	69

FIGURA 26 - ALTURA LOCAL DAS FASES EM FUNÇÃO DO TEMPO DE NITRETAÇÃO	72
FIGURA 27 - ALTURA LOCAL DAS FASES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE NITRETAÇÃO	73
FIGURA 28 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA TRATADA À 350 °C POR 1 h.....	75
FIGURA 29 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA TRATADA À 350 °C POR 9 H	76
FIGURA 30 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA TRATADA À 350 °C POR 27 H	76
FIGURA 31 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA TRATADA À 330 °C POR 9 H	77
FIGURA 32 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA TRATADA À 370 °C POR 9 H	77
FIGURA 33 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA TRATADA À 410 °C POR 9 H	78
FIGURA 34 – ALTURA GLOBAL DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE NITRETAÇÃO	79
FIGURA 35 - ALTURA GLOBAL DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE NITRETAÇÃO	80
FIGURA 36 - TOPOGRAFIA DAS AMOSTRAS MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DAS FASES EM FUNÇÃO DO TEMPO DE NITRETAÇÃO	81
FIGURA 37 - TOPOGRAFIA DAS AMOSTRAS NITRETADAS MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DAS FASES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	82
FIGURA 38 - RUGOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO	83
FIGURA 39 - RUGOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	84
FIGURA 40 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA SÉRIE TEMPO	85
FIGURA 41 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA SÉRIE TEMPERATURA.....	86
FIGURA 42 - EVOLUÇÃO DA DUREZA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE NITRETAÇÃO	88
FIGURA 43 - EVOLUÇÃO DA DUREZA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE NITRETAÇÃO	89
FIGURA 44 - TAXA MÉDIA DE CRESCIMENTO DA ALTURA GLOBAL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE NITRETAÇÃO A 350 °C.....	91
FIGURA 45 - TAXA MÉDIA DE CRESCIMENTO DA ALTURA GLOBAL PARA 9H DE TRATAMENTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE NITRETAÇÃO	91
FIGURA 46 - TAXAS MÉDIA DE CRESCIMENTO DA ALTURA LOCAL DAS FASES EM FUNÇÃO DO TEMPO DE NITRETAÇÃO.....	94

FIGURA 47 - TAXAS MÉDIA DE CRESCIMENTO DA ALTURA LOCAL DAS FASES EM FUNÇÃO DO TEMPERATURA DE NITRETAÇÃO	94
--	----

LISTA DE SIGLAS

AIA	-	Aço inoxidável austenítico
AID	-	Aço inoxidável duplex
AIF	-	Aço inoxidável ferrítico
AIM	-	Aço inoxidável martensítico
AISI	-	<i>American Iron and Steel Institute</i> (Instituto Americano de Ferro e Aço)
ASTM	-	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Ensaios e Materiais)
CCC	-	Cúbico de Corpo Centrado
NPGC	-	Nitretação por plasma de gaiola catódica
CFC	-	Cúbico de Faces Centrada
ddp	-	Diferença de potencial
DN	-	Dupla nitretação
DRX	-	Difração de Raios-X
EBSD	-	<i>Electron backscattered diffraction</i> (Difração de elétrons retroespalhada)
EDS	-	<i>Energy dispersive spectrometer</i> Espectroscopia por dispersão de energia
NGAT	-	Nitretação gasosa a alta temperatura
HV	-	<i>Hardness vickers</i> Dureza Vickers
IC	-	Intervalo de Confiança
ISO	-	International Organization for Standardization (Organização Internacional de Normalização)
NPBT	-	Nitretação por plasma de baixa temperatura
Mpa	-	Mega pascal
ppm	-	Partículas por milhão
sccm	-	<i>Standard cubic centimeter/minute</i> Padrão centímetro cúbico por minuto
TCC	-	Tetragonal de Corpo Centrado
MET	-	Microscopia eletrônica de transmissão
Ton	-	Tempo ligado
u.a.	-	Unidades arbitrárias
WDS	-	<i>Wavelength dispersive spectrometer</i> Espectroscopia por dispersão de comprimento de onda
SAF	-	<i>Sandvik austenitic ferritic</i>
UNS	-	<i>Unified numbering system</i> Sistema Numérico Unificado
MEV	-	Microscopia eletrônica de varredura
DP	-	Desvio padrão
TTT	-	Transformação tempo-temperatura

LISTA DE SÍMBOLOS

*	- Molécula ou átomo excitado
+	- Íon positivo
$A(T)$	- Altura em função da temperatura
$A(t)$	- Altura em função do tempo
Cr_{eq}	- Cromo equivalente
e^-	- Elétron
Ni_{eq}	- Níquel equivalente
R^2	- Coeficiente de determinação
S	- Variância
S^2	- Desvio padrão
$Sa(T)$	- Rugosidade Superficial em função da temperatura
$Sa(t)$	- Rugosidade Superficial em função do tempo
T	- Temperatura
t	- Tempo
t_c	- Valor crítico
ν	- Graus de Liberdade
V_p	- Tensão do plasma
V_{pico}	- Tensão de pico
α	- Ferrita
α'	- Ferrita rica em cromo
α_N	- Ferrita expandida por N
γ	- Austenita
γ_N	- Austenita expandida por N
δ	- Ferrita delta
σ	- Fase sigma
\bar{X}	- Média amostral

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 JUSTIFICATIVA	18
1.2 OBJETIVOS	19
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS	20
2.1.1 Efeito dos elementos de liga	20
2.1.2 Microestrutura dos aços inoxidáveis	23
2.2 O SISTEMA FERRO-CROMO E FERRO-CROMO-NÍQUEL	25
2.3 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS.....	27
2.3.1 Metalurgia física dos aços inoxidáveis ferríticos.....	29
2.4 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	31
2.4.1 Metalurgia física dos aços inoxidáveis austeníticos	33
2.5 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX.....	34
2.5.1 Metalurgia física dos aços inoxidáveis duplex.....	36
2.6 NITRETAÇÃO POR PLASMA.....	44
2.6.1 Nitretação por plasma em aços inoxidáveis	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	55
3.2 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA.....	56
3.3 DEMARCAÇÃO DA ÁREA DE OBSERVAÇÃO	57
3.4 MÁSCARA DE TRATAMENTO	58
3.5 REATOR DE NITRETAÇÃO POR PLASMA	59
3.6 LIMPEZA DA AMOSTRA E CÂMARA DE TRATAMENTO	62
3.7 PROCEDIMENTO E SÉRIES DE NITRETAÇÃO.....	62
3.8 TÉCNICA DE ANÁLISE DE IMAGEM PARA O ACOMPANHAMENTO DA EVOLUÇÃO MORFOLÓGICA DAS FASES NAS SUPERFÍCIES NITRETADAS VIA MICROSCOPIA CONFOCAL	64
3.9 FLUORESCÊNCIA E DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X, NANODUREZA E RUGOSIDADE	66
3.10 ALTURAS LOCAIS E GLOBAIS DA ÁREA NITRETADA.....	67
3.11 TRATAMENTO DE DADOS	68
3.11.1 Distribuição t de Student	68

3.11.2 Curvas de tendência e ajuste matemático.....	70
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71
4.1 RESULTADOS.....	71
4.1.1 Evolução da altura local das fases nitretada em função do tempo e da temperatura	71
4.1.2 Evolução da altura global da área nitretada em função do tempo e da temperatura	78
4.1.3 Evolução da rugosidade em função do tempo e temperatura de nitretação	83
4.1.4 Análise por difratometria de raios-x (DRX).....	84
4.1.5 Determinação da dureza da superfície.....	87
4.2 DISCUSSÕES.....	89
4.2.1 Evolução morfológica	89
4.2.2 Evolução estrutural.....	95
5 CONCLUSÃO	100
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	102
REFERÊNCIAS.....	103
APÊNDICE 1 – CARTAS DE DRX DE 30 A 80°.....	110
APÊNDICE 2 – EDS DAS FASES SEM TRATAMENTO	111
APÊNDICE 3 – ALTURA LOCAL DAS FASES	112
APÊNDICE 4 – DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE DAS AMOSTRAS	113
APÊNDICE 5 – CURVAS DE ARRHENIUS E RAIZ QUADRADA DO TEMPO	114
ANEXO 1 – WDS DO SAF 2507 NITRETADO POR PLASMA (NESAP)	116
ANEXO 2 – EDS DO SAF 2507 NITRETADO POR PLASMA (NESAP)	117
ANEXO 3 – DRX DO SAF 2507 NITRETADO POR PLASMA (NESAP)	118
ANEXO 4 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VAREDA SE E BSE DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA (NESAP)	120

1 INTRODUÇÃO

As ligas ferrosas são, dentre os materiais de engenharia, as mais utilizadas, especialmente devido à abundância do minério de ferro na crosta terrestre, o baixo custo quando comparado com outros metais e a sua extensa variação de propriedades mecânicas quando adicionados diferentes teores de elementos de liga e/ou realizados diferentes tratamentos térmicos e/ou mecânicos nos materiais considerados. Uma dessas ligas diz respeito aos aços inoxidáveis, que apresentam como principal característica a de inoxidabilidade, ou seja, a capacidade de resistir a oxidação. Essa propriedade somada às interessantes características mecânicas, tais como a dureza e o limite de resistência, fazem desses aços ótimos candidatos nos setores metalmeccânicos das indústrias de petróleo e gás, farmacêutico e alimentício.

Com frequência fala-se de diferentes tipos de aços inoxidáveis, todavia a classificação mais usual pela comunidade científica é a que separa os inoxidáveis pela sua microestrutura, de forma que os que tem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), cúbica de faces centrada (CFC) e tetragonal de corpo centrado (TCC), recebem o nome de aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos e martensíticos, respectivamente. A partir dos anos 30, começou-se a estudar também ligas de aços inoxidáveis que apresentavam a peculiaridade de ter em sua microestrutura fases ferríticas e austeníticas. A esses foi dado o nome de aços inoxidáveis duplex devido a sua característica microestrutural dual (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

Um dos limitantes observados nos aços duplex é a moderada dureza. Endurecer ligas metálicas como um todo para aumentar a vida útil de peças e ferramentas nem sempre é a melhor opção, pois geralmente isso vem acompanhado da redução de outras propriedades, tal como a tenacidade. Uma solução engenhosa para isso é endurecer somente a superfície do metal, sem afetar termoquimicamente o núcleo do substrato, conservando-se assim suas propriedades. Para isso, desenvolveram-se técnicas de tratamentos superficiais de metais, como a nitretação, a carbonitretação e a cementação por plasma, tais quais as utilizados recentemente por Allenstein et al. (2013), Anjos et al. (2015), Lima (2019) e Scheuer (2015). Nesses casos, átomos de tamanhos pequenos em relação ao ferro (Fe), como o nitrogênio (N) e/ou carbono (C), se difundem a partir da superfície em tratamento ocupando regiões no reticulado cristalino do metal que antes não se encontravam ocupadas.

Esses componentes químicos recebem o nome de átomos intersticiais, justamente por ocuparem as posições intersticiais do reticulado cristalino.

No caso dos aços inoxidáveis, uma preocupação nesses tratamentos de endurecimento superficial é com a sensitização, no qual o Cr sai de solução sólida substitucional para formar precipitados de nitretos e/ou carbonetos de Cr, empobrecendo o substrato deste metal de liga e fazendo com que se perca a propriedade de inoxidabilidade. Tal propriedade é garantida nestes aços quando no mínimo 10,5% Cr em peso mantém-se dissolvidos em solução sólida na fase matriz do material. Para os aços duplex, tal restrição é válida para as fases austenita (γ) e ferrita (α), já que ambas encontram-se presentes no material numa razão em volume equivalente à 50% para cada caso. A resposta para o risco de perda de inoxidabilidade decorrente de tratamento superficial vem do ajuste dos parâmetros de tratamento. De fato, foram relatados diversos resultados na literatura (ALLENSTEIN *et al.*, 2012; MINGOLO; TSCHIPTSCHIN; PINEDO, 2006; PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013; TSCHIPTSCHIN *et al.*, 2017b) mostrando que tratamentos termoquímicos realizados à baixas temperaturas ($<400\text{ }^{\circ}\text{C}$), limitam a mobilidade do Cr, o que se traduz em átomos de N e C se difundindo a partir da superfície, sem retirar o Cr de solução sólida.

Um dos meios empregados para o endurecimento superficial dos metais é o plasma. O plasma, nesse contexto, é caracterizado pela presença de espécies reativas em densidades muito maiores do que as existentes em seu(s) respectivo(s) gás(es), quando em seu(s) estado(s) original(is). A formação de espécies reativas em plasmas de misturas gasosas contendo N_2 e H_2 , por exemplo, decorre principalmente da dissociação de suas moléculas neutras, quando estas colidem com elétrons de alta energia, resultando em espécies atômicas, tais como N e H, as quais podem também ser facilmente ionizadas, a partir de novas colisões com elétrons de alta energia. Os possíveis íons formados (como N_2^+ , N^+ , H_2^+ , H^+ , N_xH_y^+) a partir destes dois tipos de colisões inelásticas (dissociação e ionização), atingem a interface plasma-bainha e são acelerados pelo campo elétrico presente na bainha catódica em direção ao cátodo, chocando-se com a superfície deste e transferindo grande quantidade de energia e sendo instantaneamente neutralizados (CHAPMAN, 1980).

A nitretação por plasma de baixa temperatura de aços inoxidáveis duplex produz uma camada modulada na sua superfície, com a ferrita apresentando normalmente uma espessura de camada maior na comparação com a austenita

(LARISCH; BRUSKY; SPIES, 1999; LIMA, 2019; PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013; TSCHIPTSCHIN *et al.*, 2017a). Essa diferença de espessura é reduzida quanto maior for a temperatura de nitretação (ALPHONSA; RAJA; MUKHERJEE, 2015) e é dependente da difusão, que provou ser não-unidimensional (BOBADILLA; TSCHIPTSCHIN, 2015). Outras técnicas de nitretação, como a nitretação com tela ativa (NAGATSUKA; NISHIMOTO; AKAMATSU, 2010; PINTAUDE *et al.*, 2019) ou a implantação iônica por imersão em plasma (BLAWERT *et al.*, 1996) também se mostraram promissoras em expandir as fases presentes. Todavia, não foram encontrados na literatura técnico-científica qualquer trabalho que investigasse a concorrência existente entre o mecanismo de expansão de fases, pela introdução de nitrogênio intersticial e o *sputtering* em aços inoxidáveis duplex, nem tampouco em qualquer outro tipo de aço inoxidável.

Assim, considerando-se que na NPBT possa existir uma competição entre o evento da formação de fases expandidas por N atômico (no caso, a γ -expandida e a α -expandida) e o mecanismo de *sputtering*, característico de superfícies catódicas bombardeadas por íons de alta energia, especial atenção é dada neste trabalho visando acompanhar a evolução do crescimento da camada nitretada, bem como a evolução da morfologia da superfície junto aos grãos das duas fases pré-existentes, γ e α , no aço duplex SAF 2507. Para tanto, foi necessário desenvolver uma técnica de análise de imagem para se poder acompanhar a evolução morfológica e estrutural das fases α e γ nas superfícies aqui nitretadas, a qual constituiu-se no principal objetivo do presente trabalho. Desse modo, procurou-se estudar o efeito do tempo e da temperatura de nitretação, tanto sobre aspectos estruturais da camada nitretada como as fases formadas, quanto morfológicos, procurando-se definir as taxas de crescimento da camada nitretada, com ênfase à determinação de quanto a camada cresce perpendicular à superfície, em cada tipo de domínio cristalino.

Por fim, uma atenção foi dada também para analisar e quantificar o quanto as fases iniciais presentes na superfície do aço estudado, no caso a γ e a α , têm suas frações volumétricas alteradas, assim como o papel que elas possuem na determinação da rugosidade superficial. Para estudar esses efeitos, conforme já indicado, foram propostas duas séries de tratamentos de nitretação, uma avaliando a influência do tempo e outra avaliando a influência da temperatura de tratamento. Assim, a partir do uso das técnicas de caracterização envolvendo microscopia confocal de varredura a laser, difratometria de raios-X e nanodureza, todos os

aspectos estruturais e morfológicos das superfícies nitretadas acima listados foram estudados de forma aprofundada, buscando-se confirmar todas as hipóteses aqui levantadas.

1.1 JUSTIFICATIVA

Os aços inoxidáveis foram descobertos no final do século XIX e, desde então, sempre estiveram na mira de pesquisadores motivados em conhecer ou melhorar ainda mais suas combinações de propriedades. Um dos marcos na evolução desses aços está na criação de uma liga comercial que teve as melhores propriedades dentre as microestruturas austeníticas e ferríticas conhecidas, combinando-se em um delicado equilíbrio entre estas fases em uma mesma liga. O aço SAF 2507, por exemplo, é uma liga de aço inoxidável que possui em sua microestrutura essas duas fases completamente distintas em um equilíbrio metaestável à temperatura ambiente. Contudo, apesar de ter boa resistência mecânica e química frente à outras ligas de aços, ele ainda possui alguns gargalos como sua moderada dureza.

Para as ligas metálicas existem diversas técnicas que melhoram substancialmente a dureza, tais como a aplicação de tratamento térmico de têmpera seguida do revenimento, o uso da prática de forjamento, levando ao endurecimento por encruamento ou deformação plástica a frio, dentre outras. Porém, dada a natureza equilibrada entre as duas fases de uma liga duplex, a prática de tratamento térmico é inviável. Técnicas de endurecimento superficial como a nitretação ou mesmo outros tratamentos termoquímicos são promissoras, mas precisam ser cuidadosamente aplicadas para evitar a precipitação de nitretos, ou outras segundas fases, como carbonetos na cementação e carbonitretos na carbonitretação. A tecnologia empregada nessa dissertação foi a nitretação por plasma de baixa temperatura, que introduz o componente intersticial N na rede cristalina do metal, expandindo suas fases e por consequência endurecendo toda a liga sem, a priori, comprometer o equilíbrio entre as fases do substrato, além de possibilitar a obtenção de uma superfície rica em N, bem como evitar a indesejada precipitação de nitretos. Outra consequência favorável pelo uso da técnica é o ganho quanto a resistência a corrosão, resistência ao desgaste e resistência a cavitação.

Por fim, para que seja possível entender melhor os mecanismos presentes na nitretação por plasma, junto às duas fases distintas dos aços inoxidáveis duplex, essa

dissertação dá mais um passo científico e tecnológico no importante contexto do estudo e desenvolvimento dos aços inoxidáveis, com um olhar atento ao que se passa na superfície das amostras pós-nitretação.

1.2 OBJETIVOS

Esse trabalho tem por objetivo avaliar a evolução da camada nitretada sobre as fases γ e α do aço inoxidável duplex SAF 2507 nitretado por plasma de baixa temperatura, sob a ótica de duas séries de tratamentos, tempo e temperatura, a partir do desenvolvimento de uma técnica de análise de imagem para se acompanhar a evolução morfológica das fases nas superfícies aqui estudadas.

Como objetivos específicos têm-se:

- Avaliar as fases formadas pelo enriquecimento com N, variando-se a temperatura e o tempo de nitretação;
- Rastrear regiões antes e depois do tratamento, para posterior comparação;
- Quantificar nas superfícies estudadas, tomando-se por referência uma região não-nitretada em cada amostra, a variação da altura média de cada uma das fases do aço pós-nitretação;
- Avaliar qual efeito é predominante sobre a formação da camada nitretada nas amostras sob as condições estudadas, o *sputtering* ou a expansão de fases expandidas por nitrogênio;
- Confirmar por meio de difração de raios-X uma eventual variação da relação volumétrica das fases originais do aço estudado pós-nitretação;
- Avaliar a rugosidade das superfícies nitretadas;
- Avaliar a dureza das fases pós-tratamento e compará-la com a dureza do substrato.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

O Fe e as ligas de Fe mais comuns, tais como a família de aços-carbono, são relativamente pobres do ponto de vista da resistência a corrosão, pois oxidam facilmente e são facilmente corroídos em meios quimicamente agressivos, tais como ambientes salinos, ácidos ou mesmo básicos. Todavia, há um grupo de aços que apresentam propriedades mecânicas melhoradas em relação aos aços-carbono e ainda são excelentes em resistir a oxidação e corrosão, mesmo em ambientes agressivos. Essas ligas são derivadas dos sistemas Fe-Cr e Fe-Cr-Ni e vêm ganhando destaque no setor metalmeccânico, apresentando produção vertiginosamente crescente desde 1970, quando eram produzidas cerca de 6 milhões de toneladas, passando de 50 milhões de toneladas já em 2019 (INTERNATIONAL STAINLESS STEEL FORUM, 2019; OUTOKUMPU, 2013).

Conforme apresentado por Flagon (2019) e Outokumpu (2013), os primeiros relatos do estudo e desenvolvimento dos aços inoxidáveis derivam da França, Alemanha e Reino Unido, quando em 1821 e mais tarde em 1892, o francês Berthier e o inglês Robert Hadfield publicaram os primeiros estudos sobre as propriedades de resistência a corrosão dos aços inoxidáveis. No início do século XX, Monnartz relatou os efeitos benéficos do molibdênio nos aços derivados do sistema Fe-Cr e foi em 1912 que saiu a primeira patente de um aço inoxidável. Coube ao inglês Herry Brearley dar o nome “aço inoxidável” àqueles metais a base de Fe-Cr-Ni que não enferrujavam. Na década de 20, houve outros estudos nos Estados Unidos a respeito da resistência ao calor de ligas de aços inoxidáveis e na Alemanha, Suécia e Finlândia se consolidavam as primeiras ligas comerciais mundialmente conhecidas a base de Fe e Cr, tais como o aço inoxidável endurecido por precipitação PH18-8. Porém, foi somente depois da Segunda Guerra Mundial que a metalurgia no processo de fabricação foi desenvolvida e assim houve uma “explosão” na produção e consumo dessas.

2.1.1 Efeito dos elementos de liga

De modo geral, o efeito combinado de diferentes elementos de liga, produzem nos aços inoxidáveis resultados distintos em termos de microestrutura e propriedades

mecânicas e/ou tribológicas. Dessa forma, abaixo é apresentada brevemente uma descrição do papel desses elementos.

O cromo (Cr) é o elemento mais importante na família dos aços inoxidáveis. Além de ser o elemento estabilizador da fase α , ele é o principal agente contra a oxidação por formar um filme passivo de óxido de elevada estabilidade, o que melhora a resistência a corrosão. O níquel (Ni) é usado nos aços inoxidáveis principalmente para permitir a fase austenítica, uma vez que estabiliza essa fase. Além disso, em ambientes com corrosão ativa, ele é responsável por reduzir a taxa de corrosão e assim, é indispensável em ambientes ácidos (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; GUNN, 1997).

Assim como o Cr, o molibdênio (Mo) é um promotor da fase α . Ele melhora a resistência a corrosão por pite e por fresta (GUNN, 1997; OUTOKUMPU, 2013). Apesar disso, seu uso é moderado, pois o Mo tende a formar fases secundárias indesejadas nos aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e duplex, tais como a fase π e α' a baixa temperatura e δ , χ e γ_2 a elevadas temperaturas, as quais são fortemente fragilizantes desses materiais.

A depender da temperatura, o manganês (Mn) pode ser usado para estabilizar a α ou a γ , o que o torna indispensável no processamento dos aços inoxidáveis duplex. A baixas temperaturas ele promove a γ e a elevadas temperaturas, estabiliza a ferrita (OUTOKUMPU, 2013). Ele melhora a ductilidade dos aços inoxidáveis a altas temperatura, aumenta a solubilidade de N e pode ser usado para substituir parte do Ni nos aços inoxidáveis.

O cobre (Cu) melhora a resistência a corrosão em determinados ambientes ácidos. Além de melhorar a usinabilidade e conformabilidade, também promove a γ . Por fim, o silício (Si), forte elemento alfacêneo, é usado principalmente para melhorar a resistência a oxidação tanto em elevadas temperaturas como em ambientes altamente oxidantes (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006).

Dentro do grupo dos intersticiais, destaca-se o carbono (C) e o nitrogênio (N). O carbono historicamente sempre acompanhou os aços, que em essência é uma liga de Fe + C. Todavia, salvo por esse elemento ser o grande responsável pela existência dos aços inoxidáveis martensíticos e dos martensíticos endurecíveis por precipitação (LIPPOLD; KOTECKI, 2005), há uma real preocupação de sua presença para teores relativamente elevados, para o caso dos demais tipos de aços inoxidáveis. Esta preocupação deve-se à eventual formação de carbonetos, quando o aço é exposto às

temperaturas suficientemente altas para promover sua precipitação, retirando o Cr de solução sólida. O limite mínimo de Cr dissolvido na matriz do aço que confere e garante a inoxidabilidade no material é de 10,5% Cr. A precipitação de carbonetos, neste caso, leva à queda drástica da resistência à corrosão. Por isso, em aços inoxidáveis modernos, o teor de C é bastante reduzido.

Por outro lado, o N é um forte estabilizador da fase γ . Além de aumentar a dureza e outras propriedades mecânicas, ele melhora a resistência a corrosão localizada, especialmente quando na presença do Mo. Em contrapartida, nos aços inoxidáveis ferríticos o N reduz a tenacidade e a resistência a corrosão (OUTOKUMPU, 2013). Nos aços inoxidáveis duplex, o N melhora a soldabilidade (NEWMAN, 2019) e, segundo Folkhard (1988), em elevadas temperaturas atua impedindo o crescimento de grão da α - δ , o que leva à uma microestrutura mais refinada.

O titânio (Ti), adicionado como elemento microligante, é utilizado nos aços inoxidáveis por ser fortíssimo formador de carbonetos, evitando-se que o Cr se combine com o C, o que reduz o risco de sensitização da liga quando de sua presença no material. Além disso, promove a estabilização da fase ferrítica e melhora a resistência à corrosão intergranular nos aços austeníticos. Por fim, nos aços inoxidáveis ferríticos melhora a tenacidade e aumenta a resistência a corrosão. De maneira semelhante, o nióbio (Nb), também como elemento microligante, é um agente alfacêneo e por ser forte formador de carboneto, pode ser adicionado nos aços inoxidáveis austeníticos, melhorando sua resistência à corrosão, bem como algumas propriedades mecânicas à elevadas temperaturas. Nos aços inoxidáveis ferríticos ele melhora, dentre outros fatores, a tenacidade (OUTOKUMPU, 2013). O tungstênio (W) na maioria dos aços inoxidáveis está presente apenas em frações residuais, não sendo adicionado como elemento de liga, salvo em algumas classes, como o duplex 4501 no qual uma pequena fração melhora a resistência a corrosão por pite (OUTOKUMPU, 2013).

Já o enxofre (S) normalmente é adicionado para melhorar a usinabilidade principalmente dos aços inoxidáveis austeníticos. Em contrapartida, reduz propriedades como resistência a corrosão, ductilidade e soldabilidade (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

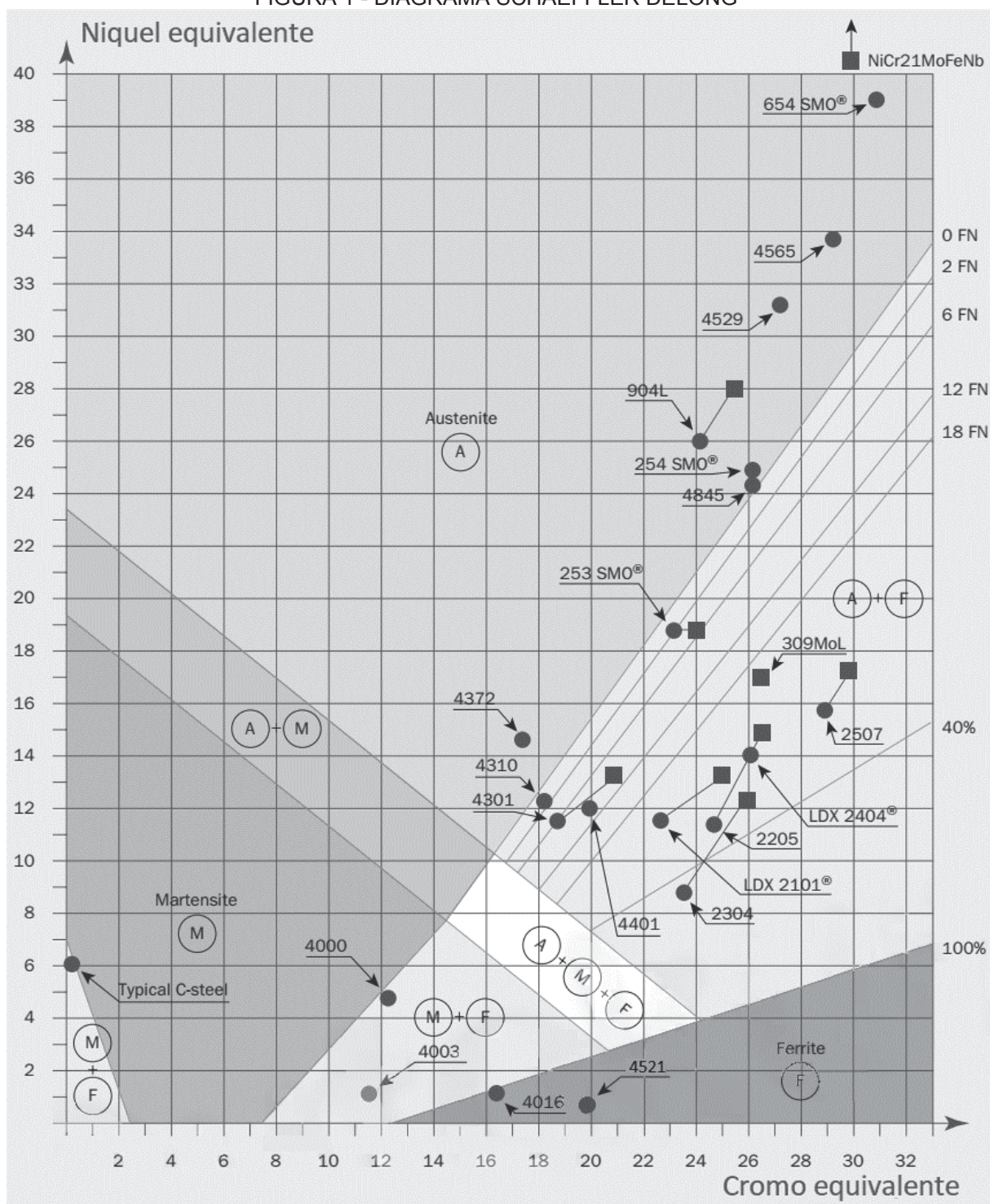
2.1.2 Microestrutura dos aços inoxidáveis

Nos aços inoxidáveis, a composição química é a responsável por definir a microestrutura final do material dentro da condição de equilíbrio termodinâmico. Cada um dos elementos de liga, bem como suas quantidades presentes, tem um determinado peso no papel de estabilizar a α ou a γ . Um diagrama empírico desenvolvido por Schaeffler DeLong e modificado por Outokumpu (2013), como o apresentado na FIGURA 1, mostra a microestrutura dos aços inoxidáveis em função dos valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} do material considerado, como funções dos teores (em peso) dos elementos formadores de α (ver EQUAÇÃO 1) e da γ (ver EQUAÇÃO 2), respectivamente. Esse diagrama, originalmente obtido para condições típicas de resfriamento presentes na soldagem dos aços inoxidáveis, não leva em consideração fatores importantes, como taxas distintas de resfriamento e/ou a prática de tratamentos térmicos (PADILHA; PLAUT, 2009).

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \times \%Si + 0,5 \times \%Nb \quad (1)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5 \times \%Mn + 30 \times (\%C + \%N) \quad (2)$$

No diagrama de Schaeffler DeLong da FIGURA 1, a martensita (M) é encontrada no canto inferior esquerdo para os menores níveis de Ni e Cr equivalente dos aços inoxidáveis no equilíbrio termodinâmico. Em contrapartida, as ligas comerciais austeníticas (A) se encontram na parte superior desse diagrama e próximo à fronteira de dualidade de fase γ (A) e α (F) ou γ (A) e martensita (M). As ligas ferríticas, de modo semelhante, também se encontram isoladas nesse diagrama, porém no canto inferior direito. Entre as microestruturas encontradas no diagrama, se destacam os duplex ou triplex, embora não esteja claro nesse diagrama a existência de uma liga comercial com essa última. É o caso por exemplo dos aços superduplex como os aços SAF 2507 e 2205, que possuem microestrutura de predominância de α e γ ou os aços 4000 e 4003 de microestrutura ferrítica e martensítica. Esse diagrama, apesar de ser desenvolvido inicialmente para juntas soldadas foi adaptado para ligas fundidas e cumpre bem com o papel de prever a microestrutura da liga com base nos elementos de liga presentes.

FIGURA 1 - DIAGRAMA SCHAEFFLER DELONG¹

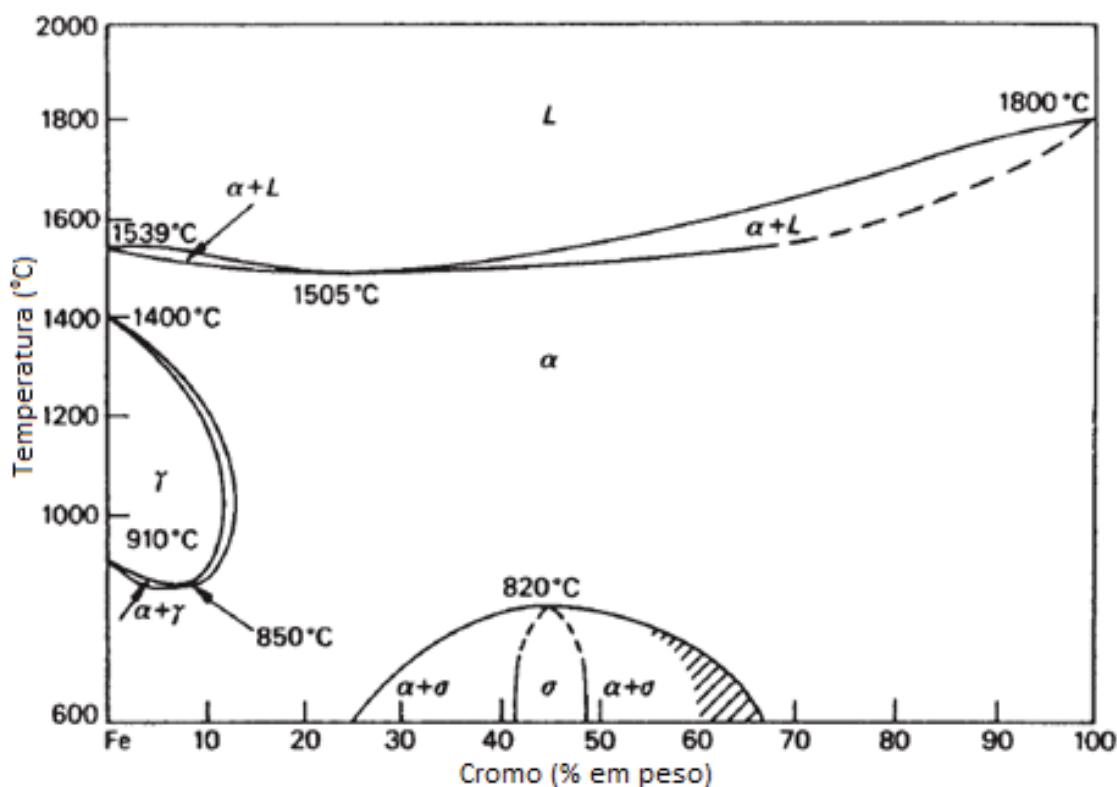
FONTE: Adaptado de Outokumpu (2013).

¹ A nomenclatura dos aços desse diagrama segue o padrão de nomes adotados pelo fabricante Outokumpu ®. Aços como o 4016, 4521, 4372, 4307 e 4401 são equivalentes ao ASTM 430, 444, 201, 304L e 316, respectivamente. Os círculos e quadrados são o material de base e o material de adição para soldas, respectivamente.

2.2 O SISTEMA FERRO-CROMO E FERRO-CROMO-NÍQUEL

A FIGURA 2 mostra um diagrama binário do sistema Fe-Cr. Esse diagrama é usado como ponto de partida para o estudo dos aços inoxidáveis, uma vez que o Cr é o principal elemento de liga desses aços. Pode-se observar na FIGURA 2 que o Cr tem o papel de estabilizar o campo ferrítico (Fe- α), sendo também associado à Fe- δ , que é o primeiro produto da solidificação desta fase (ferrítica). Nota-se que o Cr tem solubilidade completa para todas as ligas desse sistema. A γ está presente em equilíbrio até cerca de 13% Cr e numa estreita faixa de temperatura (850 a 1400 °C). Há ainda uma faixa de composição onde a γ e α coexistem. Ligas com elevado teor de Cr (>25%) são suscetíveis à formação da fase intermetálica sigma (σ), a qual está presente de 25 a 67% Cr e até 820 °C. Essa fase intermetálica de estequiometria FeCr, apresenta estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) e é indesejável em todas as classes de aço inoxidável devido a sua característica dura e frágil. Por estar presente no sistema apenas em baixas temperaturas, sua cinética de transformação é bastante lenta (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

FIGURA 2 - DIAGRAMA BINÁRIO Fe-Cr



FONTE: Adaptado de Lippold e Kotecki (2005).

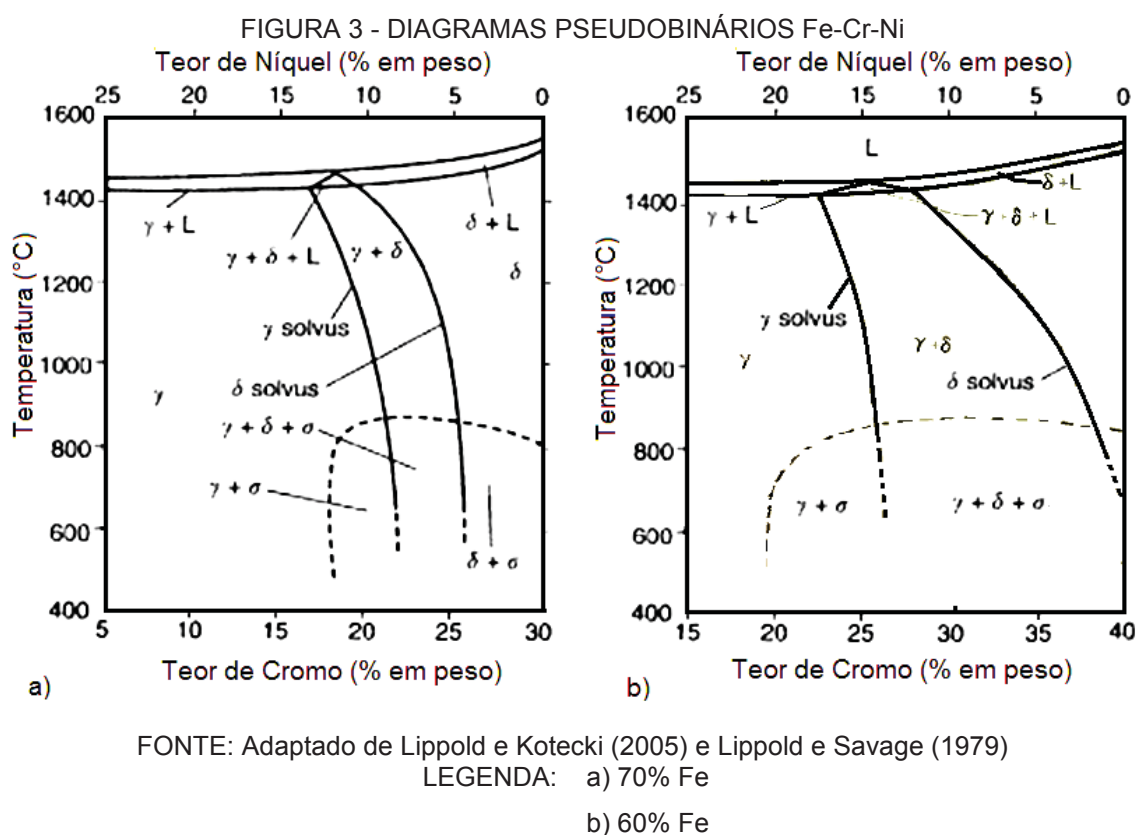
Com frequência fala-se da influência de elementos intersticiais, tais como N e C, na formação de precipitados, como os nitretos M_2N e MN e carbonetos M_3C , $M_{23}C_6$ e M_7C_3 , onde M representa uma mistura de átomos metálicos. O mais notável dos carbonetos é o $M_{23}C_6$ pelas suas características deletérias na resistência a corrosão (FOLKHARD, 1988; NILSSON, 1992). Em aços austeníticos, que geralmente tem mais de 17% Cr, em peso, o limite de solubilidade de C a 900 °C é cerca de 0,05% C em peso, subindo para 0,5% C à temperatura de 1100 °C. Portanto, em um tratamento de solubilização seguido de resfriamento rápido, haverá uma supersaturação de C da liga. O reaquecimento desse aço austenítico até temperaturas na faixa de 550-800 °C provoca a precipitação do carboneto $Cr_{23}C_6$ especialmente nos limites de grãos, e consequentemente há um empobrecimento de Cr nessas regiões com ações imediatas na resistência a corrosão. Como já visto, o Ti e o Nb são normalmente adicionados na liga justamente para impedir a precipitação de carbonetos de Cr, uma vez que o TiC e NbC são mais estáveis que o $Cr_{23}C_6$, com a vantagem adicional de precipitarem finamente dispersos em toda a matriz, o que resulta em um aço mais forte e com maior resistência a fluência. O N também tem seu papel de fortalecer a matriz, como será visto mais adiante. Aços com concentrações de N superiores a 0,2% em peso, podem, sob certas condições, precipitar o Cr_2N tanto nos limites quanto no interior dos grãos e no caso de terem Ti e Nb, produzem um efeito semelhante ao que acontece com o C, formando nitretos estáveis como TiN e NbN (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006).

Como visto anteriormente, a adição de elementos de liga aos aços inoxidáveis produz mudanças significativas à microestrutura e propriedades mecânicas. Nesse sentido, para que seja possível ter γ estável na temperatura ambiente, a inclusão de Ni e outros elementos gamagênicos são necessárias. Todavia, o acréscimo de um terceiro elemento de liga, além do Fe e do Cr no caso dos aços austeníticos, não torna a visualização do diagrama tão trivial sendo necessário o uso de diagramas de equilíbrio ternário e/ou diagramas pseudobinários.

Considere o diagrama pseudobinário do sistema Fe-Cr-Ni mostrado na FIGURA 3 (a) no qual a concentração de Cr varia de 5 a 30%, o Ni varia de 0 a 25% e o Fe é mantido constante em 70%. Assim como o Cr é um elemento estabilizante do campo ferrítico, o Ni atua promovendo a γ desse diagrama. A liga Fe-18Cr-12Ni passa por uma região onde coexistem γ , δ e líquido. À esquerda dessa região, ou seja, ligas com maiores teores de Ni e menores de Cr, as ligas se solidificam e se estabilizam

como ligas austeníticas na temperatura ambiente, ao passo que as ligas à direita serão ferríticas. Contudo, existe nesse diagrama uma estreita região entre as linhas *solvus* da γ e da δ onde coexistem essas duas fases. Se for reduzida a quantidade de Fe para 60% como no diagrama mostrado na FIGURA 3 (b) a região onde há as três fases (δ , γ e líquido) torna-se mais ampla.

Nas seções seguintes são abordados, respectivamente, os aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos e duplex, bem como a metalurgia e detalhes individuais desses aços, sempre apresentados como derivações do sistema Fe-Cr e Fe-Cr-Ni.



2.3 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS

Os aços inoxidáveis ferríticos (AIF) recebem essa denominação devido a sua microestrutura predominantemente de α na temperatura ambiente, a qual lhe confere boa resistência a corrosão em ambientes diversos, ao passo que sua resistência mecânica (limite de escoamento, dureza e ductilidade) não é, dentre os aços inoxidáveis, a mais apreciada. Eles representam cerca de 30% de toda a produção mundial de aços inoxidáveis (LIPPOLD; KOTECKI, 2005; OUTOKUMPU, 2013).

No geral, os aços inoxidáveis ferríticos de baixo teor de Cr (<12,5% em peso) são empregados em serviços com moderado poder de ataque corrosivo, tal qual sistemas de exaustão automotivo. Já os AIF com alto teor de Cr, são usados especialmente onde ataques químicos severos são inevitáveis, como é o caso da indústria de papel e celulose, química e refinarias de petróleo. Por outro lado, esses aços apresentam uma dificuldade técnica quando precisam ser soldados (FOLKHARD, 1988), o que limitou o seu uso até a década de 80, quando muitos estudos metalúrgicos se iniciaram com esse metal (OUTOKUMPU, 2013). Ao todo foram três gerações de aços inoxidáveis ferríticos. A terceira e mais moderna tem por base o rigoroso controle de elementos de liga, com elevado teor de Cr, quantidade reduzida de intersticiais tais como C e N e baixos níveis de impurezas.

Semelhante ao que acontece com os aços inoxidáveis martensíticos (AIM), os AIF recebem a designação 4XX, embora a microestrutura e propriedades mecânicas sejam completamente diferentes dos AIMs. A TABELA 1 fornece alguns aços inoxidáveis ferríticos, bem como sua composição química nominal.

Na FIGURA 4 são mostrados três exemplares de micrografias de AIFs. Na FIGURA 4 (a), a microestrutura do AISI 409 recozido foi revelada com uma solução de ácido nítrico, acético e hidrocloreídrico. Na FIGURA 4 (b), o AISI 430 recozido foi revelado com reagente Villela e na FIGURA 4 (c), o aço inoxidável 26-1 foi atacado superficialmente com uma solução de ácido nítrico.

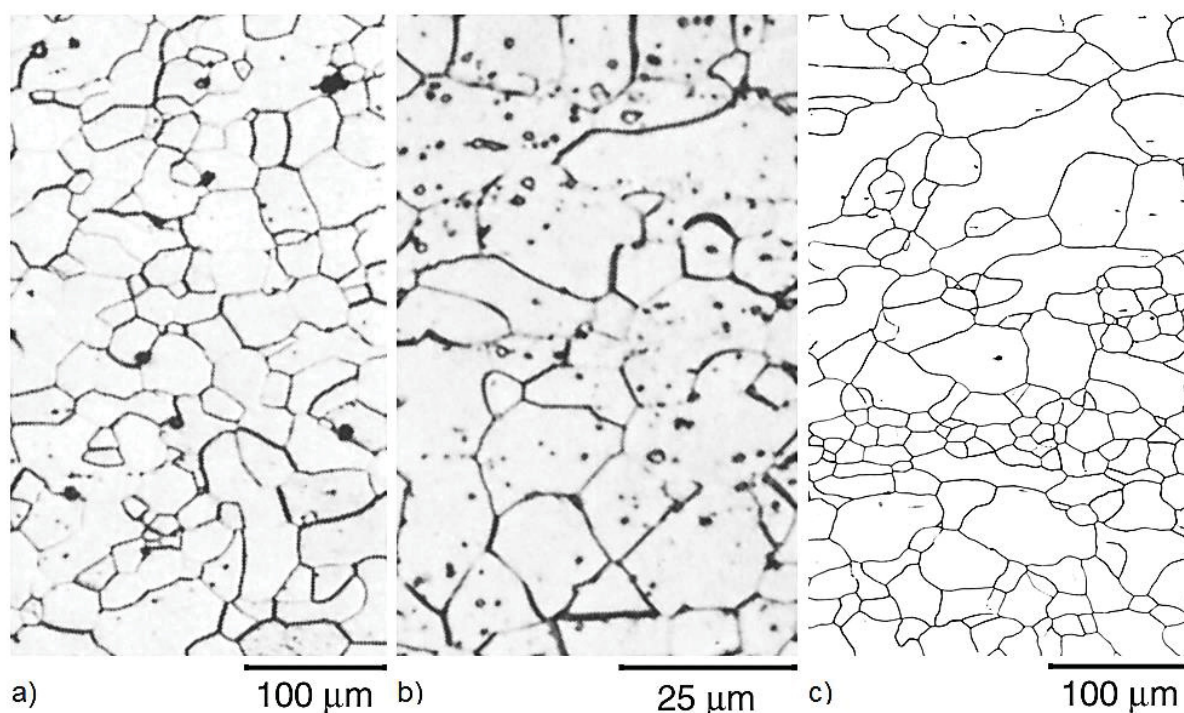
TABELA 1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS

Aço ASTM	Composição Química (% em peso)					
	C	N	Cr	Ni	Mo	Outros
405	0,08	-	11,5	0,6	-	Al
409	0,02	-	11,5	0,2	-	Ti
410S	0,03	-	12,5	-	-	-
430	0,05	-	16,2	-	-	-
439	0,02	-	17	-	-	Ti
434	0,045	-	16,5	-	1	-
444	0,02	-	18	-	2	Ti Nb
26-1 ²	-	0.015	26	-	1.2	Nb

FONTE: Adaptado de Outokumpu (2013), Lippold e Kotecki (2005) e Vander Voort (2003).

² Semelhante ao UNS S44627 e ASTM A240.

FIGURA 4 - MICROGRAFIAS DE AIFS



FONTE: Adaptado de Lyman (1972) e Vander Voort (2003).

LEGENDA: a) Aço AISI 409

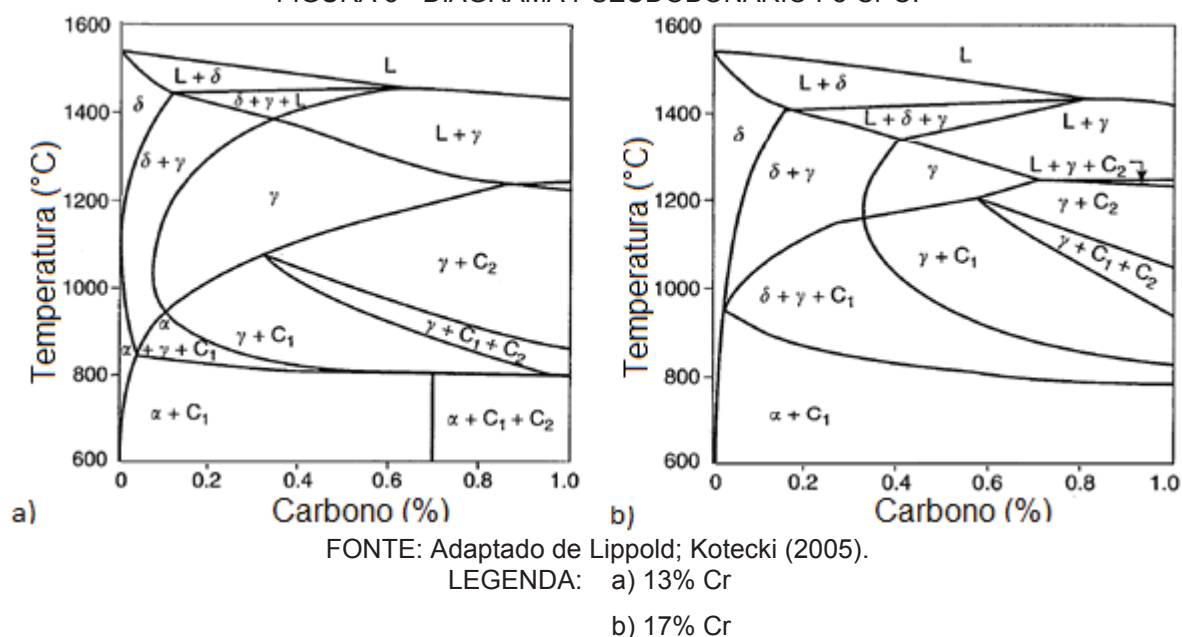
b) Aço AISI 430

c) Aço 26-1

2.3.1 Metalurgia física dos aços inoxidáveis ferríticos

Para ilustrar as transformações de fase que ocorrem em um AIF, considere como exemplo os diagramas das FIGURA 5, cuja composição é de balanço de Fe com 13 e 17% Cr. O C, bem como o N são fortes estabilizadores da γ e, portanto, sua composição é cuidadosamente controlada em aços inoxidáveis ferríticos. Desse modo, assume-se como exemplo ligas contendo 0,05% C. Ao ser resfriada lentamente a partir da temperatura de fusão, a liga com 13% Cr - FIGURA 5 (a) - passa por uma fase δ , cúbica de corpo centrado (CCC) + líquido de $\sim 1530^\circ\text{C}$ até $\sim 1480^\circ\text{C}$, onde toda a fase líquida remanescente transforma-se na fase δ . Continuando o resfriamento até próximo a 1320°C , a liga passará por um campo de estabilidade da $\gamma + \delta$, fazendo com que parte da δ se transforme em γ até a temperatura próxima a 900°C , quando toda a δ remanescente se transforma em $\alpha + \text{C}_1$, de composição química $(\text{Fe, Cr})_{26}\text{C}_6$. Abaixo de 850°C toda γ transforma-se em Fe- $\alpha + \text{C}_1$.

FIGURA 5 - DIAGRAMA PSEUDOBONÁRIO Fe-Cr-C.



Na FIGURA 5 (b) há o diagrama do AIF de composição 17% Cr. O Cr é um forte estabilizante da ferrita e isso pode ser visto pelo deslocamento para a direita do limite de solubilidade máxima de C em δ , de modo que a fase Fe- δ tome toda a região à esquerda do diagrama. Entretanto, percebe-se que no resfriamento lento da liga que apresenta 0,05% C, como a anterior, a região de estabilidade da γ é drasticamente reduzida (~1200 á 950 °C), aumentando para os maiores teores de C.

A presença de elementos (intencional ou impurezas) em liga de aços inoxidáveis tem fortes efeitos sobre o diagrama de fases e, portanto, na microestrutura resultante. O N, por exemplo, assim como o C é um estabilizador de γ e normalmente está presente em AIF somente como impureza (<100 ppm). Elementos promotores da ferrita como silício, titânio, nióbio, alumínio e molibdênio são geralmente adicionados em AIF com baixo ou médio teor de Cr. O Ti e o Nb, particularmente são adicionados a essas ligas devido à alta afinidade tanto com C, quanto por N, o que reduz a sensibilidade. Alumínio e silício são empregados nessas ligas principalmente devido ao ganho em relação a oxidação enquanto o Mo eleva a resistência a corrosão (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

Na literatura, fala-se também da presença de pequenas frações de martensita na estrutura dos aços inoxidáveis ferríticos. Isso porque, conforme observado nos diagramas da FIGURA 5 (a) e FIGURA 5 (b), em elevada temperatura há a presença de γ e consequentemente, sob condições de resfriamento rápido, pode haver

martensita. Embora alguns trabalhos destaquem um comportamento mecânico melhor em termos de resistência mecânica (HAYDEN; FLOREEN, 1970; WRIGHT; WOOD, 1977), a presença de frações de martensita em aços ferríticos está associada a um declínio da resistência a corrosão (THOMAS; APPS, 1980 apud LIPPOLD; KOTECKI 2005). Sendo de interesse, o leitor pode encontrar aspectos relacionados à fragilização de aços inoxidáveis ferríticos em Lippold e Kotecki (2005).

2.4 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Os aços inoxidáveis austeníticos (AIA) são os aços mais produzidos dentro da família dos inoxidáveis, chegando a 50% de toda a produção, apesar do preço dessas ligas ser significativamente mais elevado do que os AIF e AIM devido principalmente a seu maior teor de elementos de liga, com destaque para o Ni (>8% em peso). Recebem esse nome pois sua estrutura cristalina é predominantemente cúbica de face centrada (CFC). Eles podem ser considerados resistentes a corrosão na maioria dos ambientes e também ser operados de temperaturas criogênicas até cerca de 760 °C, limitado pela perda da resistência a oxidação a temperaturas superiores. Apesar de não ser possível endurecê-lo com transformação de fase, os AIAs podem ser trabalhados a frio e o seu uso em aplicações de engenharia é especialmente devido a sua capacidade de ser soldado, possuir boa tenacidade e ductilidade. A designação dessa série é do tipo 2XX com moderada quantidade de N (~0,25%) e uma redução na quantidade de Ni, ou, com maior frequência, 3XX, dependendo sempre dos elementos ligantes e dos teores desses (LIPPOLD; KOTECKI, 2005; OUTOKUMPU, 2013). Na TABELA 2 são apresentadas algumas ligas comercialmente de AIA com seus respectivos teores de elementos de liga.

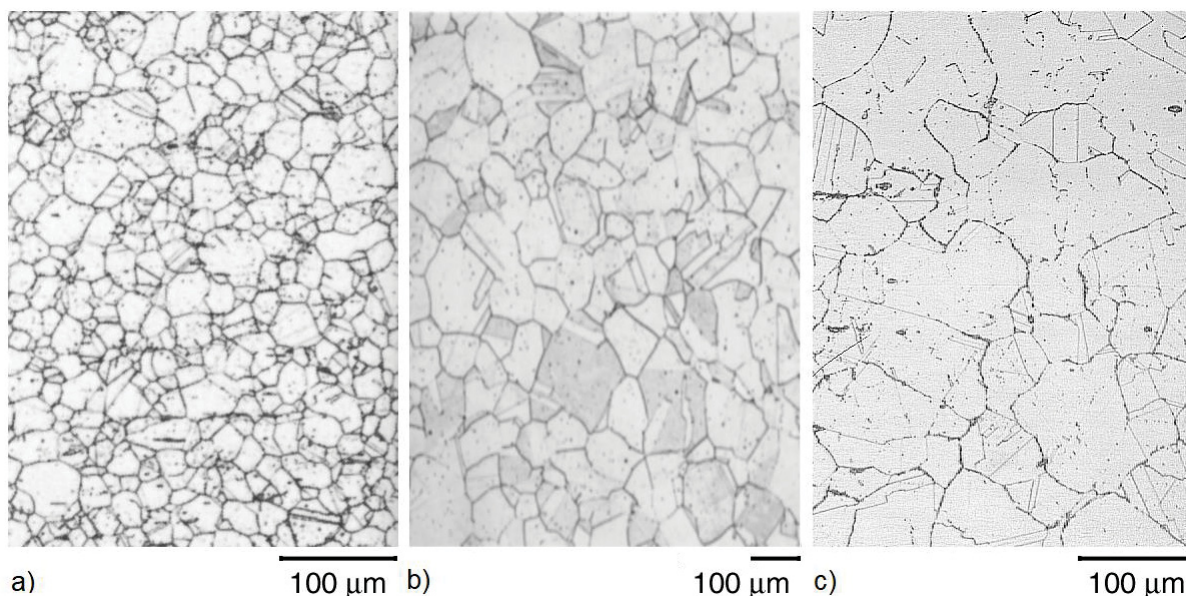
Na FIGURA 6 encontram-se algumas micrografias para aços inoxidáveis austeníticos na condição de recozido. O AIA mostrado na FIGURA 6 (a) é o AISI 304 cujos grãos equiaxiais foram revelados com ataque químico superficial com reagente a base de ácido acético e ácido nítrico. Já a FIGURA 6 (b) mostra a micrografia do AISI 316 atacada superficialmente com reagente de Ralph e a FIGURA 6 (c) cuja revelação foi feita com uma solução de ácido oxálico, mostra a microestrutura característica do AISI 330.

TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Aço	Composição Química (% em peso)					
ASTM	C	N	Cr	Ni	Mo	Outros
201	0,15	0,2	17	4	-	Mn
304	0,08	-	18,1	8,1	-	Mn
304L	0,02	-	18,1	8,1	-	Mn
304H	0,04-0,1	-	18,2	8,2-10,5	-	Mn
316	0,08	-	18	14	3	Mn
321	0,08	-	17,3	9,1	-	Ti Mn
330	0,1	-	18	37.00	-	Mn
347	0,05	-	17,5	9,5	-	Nb Mn

FONTE: Adaptado de Outokumpu (2013) e Lippold e Kotecki (2005).

FIGURA 6 - MICROGRAFIAS DO AIA



FONTE: Adaptado de Lyman (1972), ASM Handbook (2004) E Hogue (2003).

LEGENDA: a) AISI 304

b) AISI 316

c) AISI 330

Os mais antigos aços inoxidáveis austeníticos foram baseados no sistema Fe-18Cr-8Ni e a partir desse foram criados outros, sempre modificando levemente o teor desses elementos para se obter propriedades únicas. O tipo 304, por exemplo, ganha cerca de 2% em peso de Mn à custa do Fe da liga e o 316 têm a adição de cerca de 2% a 3% de Mo, ao custo da mesma quantidade de Cr para melhorar a resistência a corrosão por pite. A adição de pequenas quantidades de Nb e Ti, como no caso do 347 e 321 respectivamente, sem retirar porções significativas de Fe, Cr ou Ni aumenta a resistência a corrosão intergranular devido a formação de carboneto de Nb ou de W ao invés de carboneto de Cr. As ligas com baixo teor de C (~0,03%) recebem um “L”

de *low carbon* na sua designação e são usadas para prevenir corrosão intergranular. Já as ligas com um “H” são as *high carbon* com teores de C superiores (~0,1%) e são aplicadas às peças submetidas a elevadas temperaturas. Os AIA são usados como elementos estruturais, em elementos arquitetônicos, utensílios domésticos, produtos médicos, indústria alimentícia, aeronáutica, petroquímica e outros. Contudo, o emprego dos aços inoxidáveis austeníticos deve ser evitado no mar e ambientes que contêm cloro (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

2.4.1 Metalurgia física dos aços inoxidáveis austeníticos

A microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos é majoritariamente γ ou uma mistura de γ com δ , na qual essa última normalmente não ultrapassa os 2% das fases presentes. Sob condições de equilíbrio, uma série de precipitados podem estar presentes nos aços inoxidáveis austeníticos dependendo do tratamento térmico empregado e da composição química. Aços com maiores quantidades de N e C, como os da série 201 e 330 respectivamente, são mais propensos a formação de precipitados de Cr, o que pode ser suscetível a sensitização. Em contrapartida, elementos Mo, Nb e Ti podem ser adicionados a essas ligas a fim de permitir que o Cr permaneça em solução sólida, uma vez que tais elementos têm mais afinidade por C e N. Fases como Sigma, Chi, Eta, G e Laves (Fe_2Mo) estarão presentes em aços com esses elementos, especialmente naqueles que ficam expostos a elevadas temperaturas por tempo prolongados. Carbonetos como M_{23}C_6 , são preocupações constante em AIA, principalmente devido ao seu efeito deletério em relação a resistência à corrosão. Eles se formam comumente em temperaturas de 700-900 °C e em ligas trabalhadas a frio a precipitação deles é acelerada (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

É importante destacar que quando é necessário melhorar a resistência mecânica e a resistência a corrosão por pite, a adição de N é benéfica nos austeníticos. Além das ligas da série 200, quando as ligas 304 e 316 recebem uma quantidade adicional de N, visando principalmente aumento de suas resistências mecânicas e a corrosão, estas recebem a denominação 304LN e 316LN, respectivamente. Nessas ligas altos teores de Mn (até 15%) melhoram a solubilidade do N na γ e auxiliam a evitar a precipitação de nitreto de Cr (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

2.5 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são ligas a base de Fe-Cr-Ni-N cuja microestrutura é balanceada em cerca de 50% de γ e 50% α , o que lhe garante um desempenho vantajoso em termos de resistência a corrosão em relação a outros aços inoxidáveis (FOLKHARD, 1988; GUNN, 1997; GUTIERREZ; IZA-MENDIA, 2009; NILSSON, 1992). Como de costume, o seu desenvolvimento possibilitou algumas soluções para a engenharia ao custo de alguns problemas, sendo o mais evidente a instabilidade microestrutural (PADILHA; PLAUT, 2009). Eles são conhecidos desde 1930, mas seu desenvolvimento tecnológico só ganhou ênfase com a crise de abastecimento de Ni nos anos seguintes. O aço Sandvik 3RE60 não foi o primeiro aço inoxidável duplex comercializado no mundo, mas certamente foi um dos mais importantes especialmente no uso de tubos de reatores de metanol e em trocadores de calor sujeitos a fragilização por corrosão sob tensão. Essa fragilização sempre foi uma preocupação para os aços inoxidáveis, já que os tipos mais comuns, tal qual o 316 e o 304 podiam falhar se o ambiente tivesse pequenas quantidades de cloretos. Na mesma mão, os inoxidáveis ferríticos poderiam se submeter a ambientes demasiadamente corrosivos, ao passo que eram extremamente difíceis de serem soldados e fabricados, além de serem frequentemente quebradiços. O aço inoxidável duplex 3ER60 resolveu esse impasse, especialmente nos tubos de trocadores de calor, pois combinava as melhores propriedades dos AIF e AIA em relação a resistência a corrosão e resistência mecânica. Entretanto, ainda existia o problema de juntas soldadas com esse aço, que se solidificava exclusivamente com microestrutura ferrítica. Mais tarde, descobriu-se que a adição de N na liga e no gás de proteção, permitia que a solidificação da poça de fusão e a zona termicamente afetada da solda se solidificasse como AID (NEWMAN, 2019).

Esses aços possuem boa resistência a corrosão, são ferromagnéticos devido a presença de α , tem maior condutividade térmica ($14 \text{ W/m}^\circ\text{C}$) em relação aos austeníticos e tem coeficiente de expansão térmica similar aos aços carbono ($13 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$). Em contrapartida, a faixa e temperatura recomendada para aplicações de AID é limitada, operando de -40 a 280°C . Deve ser evitado também em aplicações onde corrosão sob tensão e corrosão por pite são inevitáveis (LIPPOLD; KOTECKI, 2005; NILSSON, 1992). Apesar disso, os AID se mostraram promissores em

ambientes com ácidos orgânicos, tal qual o ácido tereftálico³ usado na fabricação de garrafas de bebidas, onde antes eram usadas ligas de W para resistir a corrosão.

Um salto de tecnologia foi alcançado com o aço inoxidável duplex SAF 2507, que resolveu um problema de engenharia submarina relacionado ao controle umbilical de exploração de petróleo em águas profundas, tais como Brasil, Golfo do México e outros. Mais tarde, o AID foi também utilizado em ambientes que continham ureia para fabricação de fertilizantes (NEWMAN, 2019).

Outra característica dos aços inoxidáveis duplex é o conteúdo de Cr que pode chegar a 25% e seu baixo teor de Ni (<8,5%) em relação a classe austenítica. O custo dos AID é mais elevado do que os AIF e AIA, não devido a maior quantidade de elementos de liga, mas principalmente devido à dificuldade de processamentos. Apesar disso, eles são largamente empregados na indústria de petróleo e gás (OGAWA; KOSEKI, 1989) devido a sua elevada resistência mecânica e dureza, em comparação a outros aços da família dos inoxidáveis, além da apreciável resistência a corrosão.

Algumas ligas de AID como o tipo 329 e CD4MCu foram desenvolvidas antes do conhecimento da importância do papel do N em aumentar a resistência a corrosão e soldabilidade dos aços duplex (FOLKHARD, 1988) e, conforme pode ser observado na TABELA 3, não apresenta quantidades significativas desse elemento.

TABELA 3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX						
Aço	Composição Química (% em peso)					
ASTM	C	N	Cr	Ni	Mo	Outros
2304	0,03	0,05-0,2	21,5-24,5	3-5,5	0,05-0,6	Mn
2205	0,03	0,08-0,2	21-23	4,5-6,5	2,5-3,5	Mn
329	0,08	-	23-28	2,0-5	1,0-2	Mn
CD4MCu	0,03	-	24,5-26,5	4,75-6	1,7-2,3	Mn Cu
255	0,04	0,1-0,25	24-27	4,5-6,5	2,9-3,9	Mn Cu
2507	0,02	0,24-0,32	24-26	6,0-8	3,0-5	Mn Cu
3RE60	0,03	0,07	18,5	4,5	2,6	Mn Si

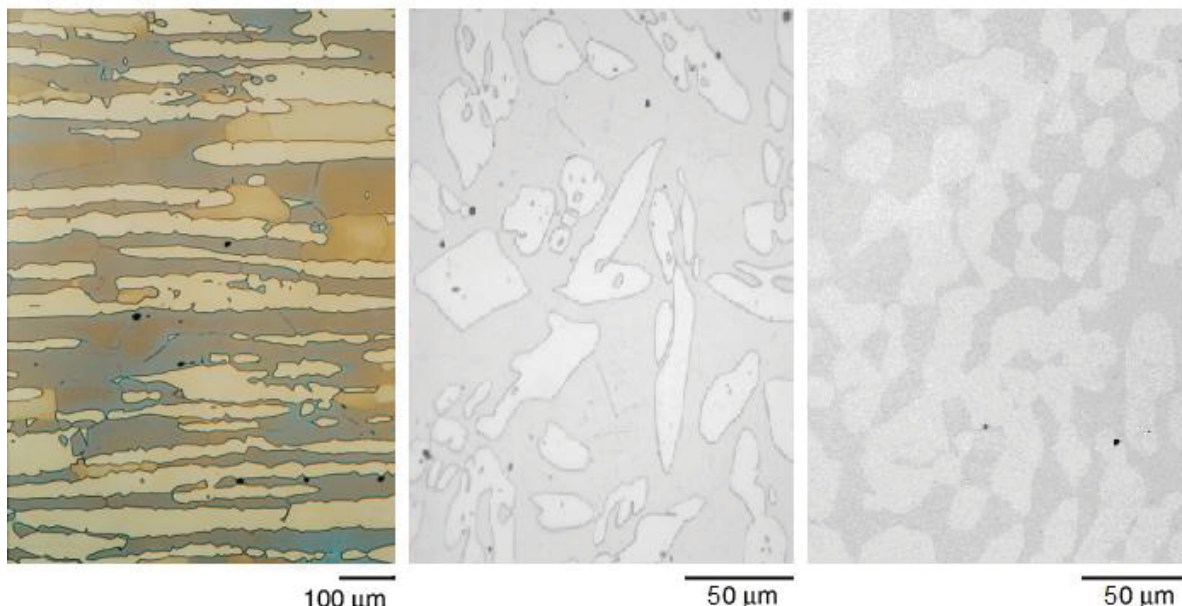
FONTE: Adaptado de Lippold (2015) e SANDVIK (2019)

Na FIGURA 7 são mostradas algumas micrografias típicas encontradas em AIDs. Na FIGURA 7 (a) é ilustrada a microestrutura do SAF 2205 com ataque eletrolítico em solução aquosa de 2% de hidróxido de sódio. Na FIGURA 7 (b) o aço

³ C₆H₄(COOH)₂

inoxidável duplex CD4MCu sofreu ataque eletrolítico de persulfato de amônio e na FIGURA 7 (c) o AID SAF 2507 não sofreu ataque químico algum, estando na condição de polido. Nessas imagens, a fase escura e contínua é a α .

FIGURA 7 - MICROGRAFIAS DOS AID



FONTE: Adaptado de Vander Voort (2003), Silva (2007) e o autor (2020).

LEGENDA: a) SAF 2205

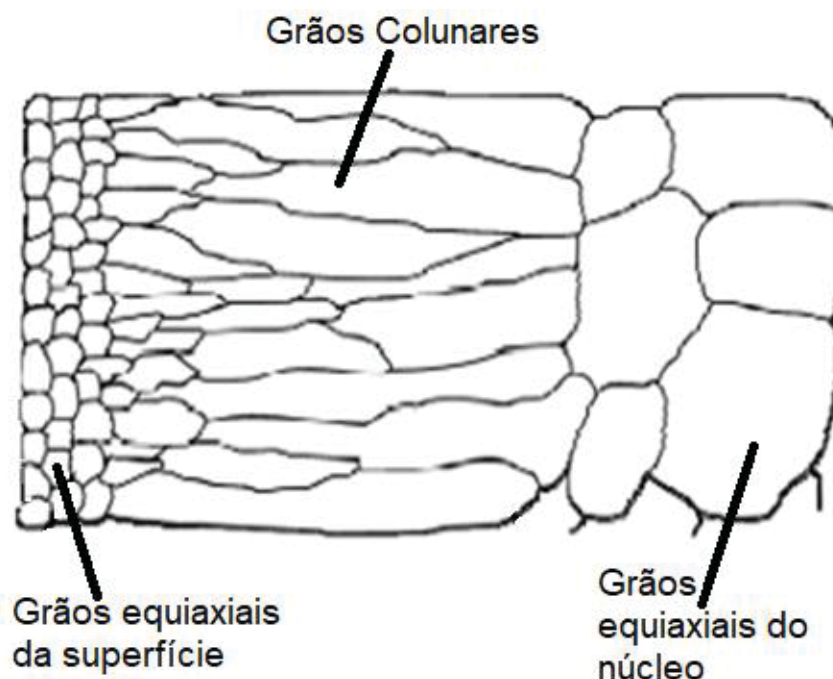
b) CD4MCu

c) SAF 2507

2.5.1 Metalurgia física dos aços inoxidáveis duplex

Apesar dos AID serem formados por uma microestrutura ferrítica e austenítica, a solidificação dessas ligas passa por um campo totalmente ferrítico ($\text{Fe-}\delta$) e, portanto, depende da transformação parcial em estado sólido da δ em γ , levando a um padrão primário esquematicamente mostrado FIGURA 8, no qual há a formação de finos grãos equiaxiais próximos à superfície, grãos grosseiros equiaxiais no núcleo e grãos colunares com alguns milímetros de comprimento entre o núcleo e a superfície (GUTIERREZ; IZA-MENDIA, 2009).

FIGURA 8 - PADRÃO DE DISTRIBUIÇÃO DOS GRÃOS EM UMA ESTRUTURA DUPLEX FUNDIDA

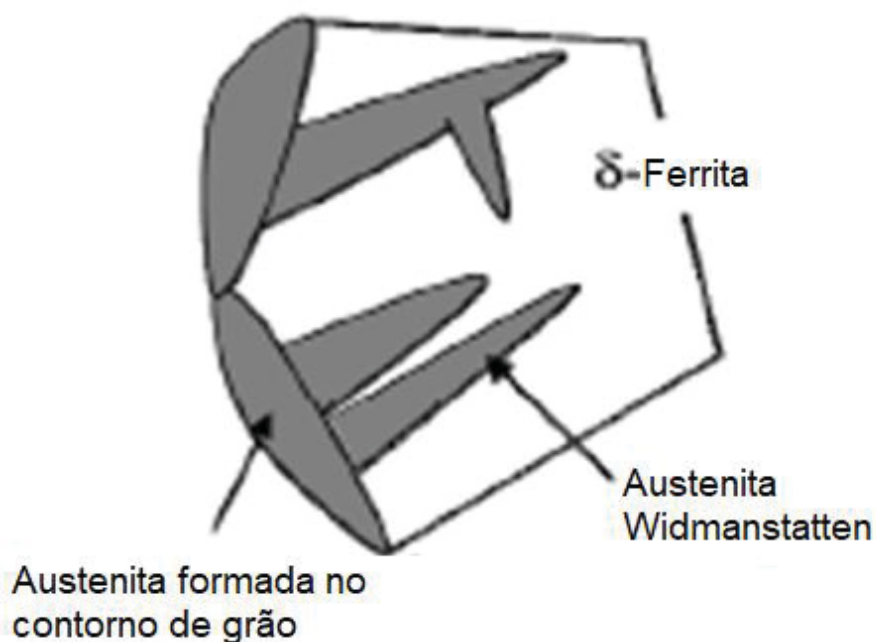


FONTE: Adaptado de Gutierrez E Iza-Mendia (2009)

A precipitação em estado sólido da Fe- δ em γ se dá a partir dos limites de fase e no interior do grão formando a estrutura de Widmanstätten (OHMORI *et al.*, 1995; PADILHA; PLAUT, 2009), resultando em uma distribuição de placas de γ orientada aleatoriamente dentro de uma matriz ferrítica como ilustrado na FIGURA 9.

Num estudo sobre a influência da morfologia da γ formada na zona afetada pelo calor nas propriedades mecânicas do AID 2205, Morales *et al.* (2019) simulou diferentes condições de resfriamento de soldagem, sendo 13,8 °C/s, 7,8 °C/s, 5 °C/s e 3,5 °C/s a partir de 1350 °C até 500 °C e notou que a maior fração de γ de contorno de grãos ferríticos ocorre com mais frequência nos menores tempos de resfriamento, enquanto a fração de γ intragranular (que cresce no interior do grão) e de Widmanstätten (forma de agulhas) aumentam levemente para tempos mais longos. Yang *et al.* (2011) fizeram observações semelhantes nesse mesmo aço, mas acrescentaram um estudo sobre a composição química das diferentes morfologias da γ , concluindo que a austenita de contorno de grão ferríticos e de Widmanstätten apresentam maiores concentrações de Cr do que a γ intragranular. Em um relato mais antigo envolvendo a soldagem de uma liga semelhante, Muthupandi *et al.* (2003) concluíram que a composição química tem maior influência do que a taxa de resfriamento na proporção de γ e α do material e também que taxas de resfriamento menores promovem menores teores de γ .

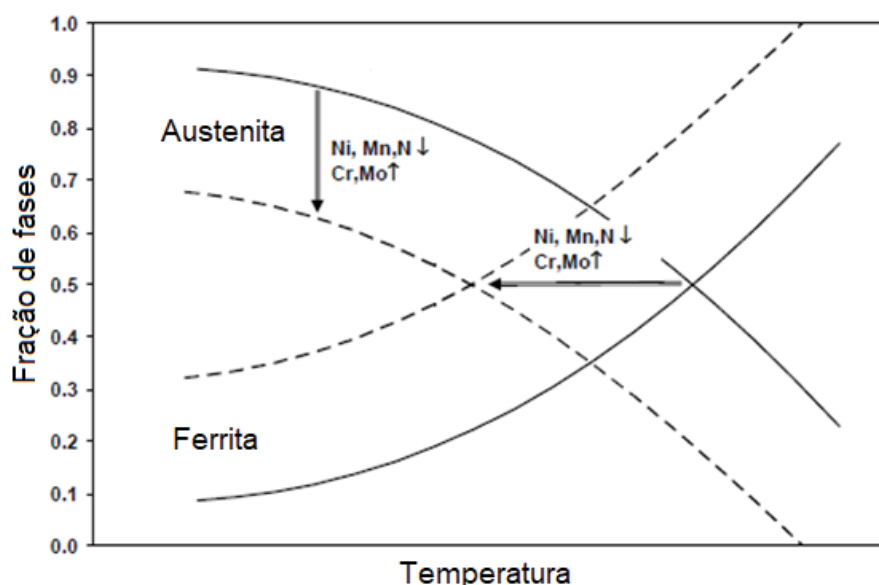
FIGURA 9 - MORFOLOGIA DA AUSTENITA EM MATRIZ FERRITICA



FONTE: Adaptado de Gutierrez E Iza-Mendia (2009)

Comumente, alguns elementos de liga devem ser adicionados para melhorar o processo de transformação de fase e/ou melhorar determinadas propriedades mecânicas. O N, por exemplo, facilita a transformação da α para γ . A FIGURA 10 mostra esquematicamente o efeito no balanço de fases que alguns elementos de liga e a temperatura produzem nos AIDs. Nota-se que o aumento da temperatura reduz a quantidade relativa de γ enquanto aumenta proporcionalmente a α . Em contrapartida, esse balanço é fortemente dependente da composição química, de modo que ligas com maiores teores de Cr e Mo e menores teores de Ni, Mn e N reduzem a quantidade de γ , além de baixar a temperatura no qual o equilíbrio de fases é alcançado. De acordo com Folkhard (1988), que avaliou estudos de juntas soldadas, ligas de AIDs com elevado teor de α (acima de 60%) são prejudicadas especialmente sob o aspecto da resistência a corrosão e susceptibilidade de trincas induzidas por hidrogênio. Para Pramanick (2015), o equilíbrio da α - γ favorece propriedades mecânicas e de corrosão ideais em aços inoxidáveis duplex. Para Zimmermann (2014), o aumento do teor de ferrita em ligas duplex promove uma redução na espessura da camada nitretada.

FIGURA 10 - FRAÇÃO DE FASES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA



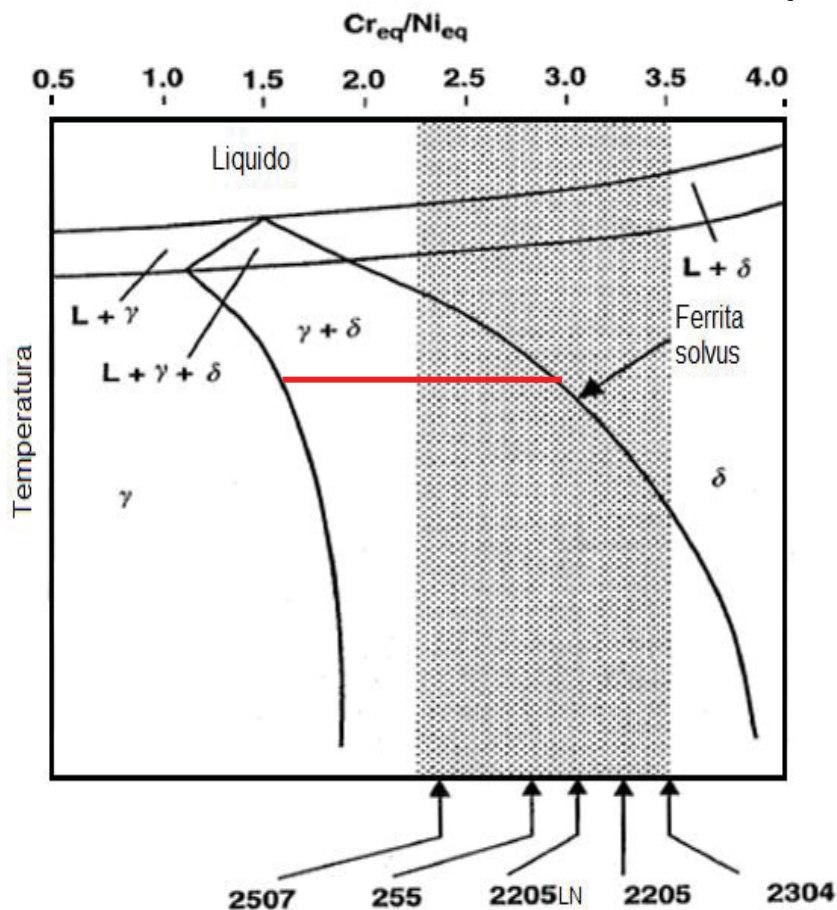
FONTE: Adaptado de Gutierrez e Iza-Mendia (2009)

Na FIGURA 11 é apresentado um diagrama pseudobinário de fases de algumas ligas de aço cuja temperatura é colocada em função da razão dos elementos formadores da α e pelos elementos adicionados para formar a γ (Cr/Ni equivalente). Nota-se que algumas ligas comerciais de AID tal como os tipos 2507, 2205 e 2304 encontram-se na faixa de 2,75 a 3,5 Cr_{eq}/Ni_{eq} , justamente na estreita faixa onde γ e α podem coexistir, e que no resfriamento a partir da linha *liquidus*, todas essas ligas passam pelo campo monofásico de Fe- δ . Então, controlando a taxa de resfriamento é possível controlar a proporção de fases na temperatura ambiente. Sob condição de resfriamento rápido a partir da temperatura acima da linha *solvus* do δ , não há tempo para o δ se transformar e o que se observa é uma microestrutura majoritariamente ferrítica com pouca γ apenas nos contornos de grão. Na prática, para se obter a razão de fases de um para um (50% para cada fase), a liga é aquecida até a temperatura na qual essa proporção acontece naturalmente (1050-1120 °C) e depois de dado tempo, suficiente para alcançar o equilíbrio termodinâmico, a liga é resfriada rapidamente em água para conservar tal microestrutura (LIPPOLD; KOTECKI, 2005; NEWMAN, 2019). Na FIGURA 11 é possível identificar também a temperatura hipotética (linha em vermelho) na qual haveria o equilíbrio de fases para o aço AID 2507, calculado com a regra da alavanca⁴. O resfriamento rápido (têmpera) garante aos aços duplex uma

⁴ Usada para determinar a proporção de fases no equilíbrio termodinâmico.

estrutura bifásica $\alpha + \gamma$ balanceada, de acordo com o projeto da liga considerada, conferindo uma condição de equilíbrio metaestável para as fases obtidas, as quais respeitarão, à temperatura ambiente, a mesma razão de balanço que existia na temperatura de aquecimento em que a liga foi obtida. Deve-se enfatizar que tal balanço volumétrico entre as fases $\alpha + \gamma$ obtido só será alterado se a liga for reaquecida para tempos muito longos a uma determinada temperatura, quando então, na nova temperatura, a respectiva condição de equilíbrio, prevista no diagrama de fases, voltará naturalmente a se estabelecer no aço, respeitando-se a difusividade dos elementos de liga substitucionais existentes no material considerado.

FIGURA 11 - DIAGRAMA PSEUDOBINÁRIO COM ALGUMAS LIGAS EM FUNÇÃO DA Cr_{eq}/Ni_{eq}



FONTE: Adaptado de Lippold E Kotecki (2005)

Paralelamente, sob condições de equilíbrio, o que se observa é a partição dos elementos de liga formadores da γ , como Ni, C e N, migrando por difusão para a γ e os elementos formadores da δ , como Cr, Mo e W, permanecendo na δ , embora tenha sido relatado que o N tem papel central na transformação em estado sólido da γ devido a sua maior difusividade (OGAWA; KOSEKI, 1989).

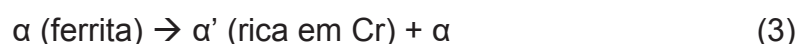
Outro fator relevante no estudo dos aços inoxidáveis duplex a nível de metalurgia são as precipitações de intermetálicos dentro da fase δ em temperaturas inferiores as 1000 °C e tempos prolongados. É certo que todas as reações de precipitação nos AID são prejudiciais, fragilizando a liga, e, portanto, devem ser evitadas, especialmente as fases sigma (σ), Chi (χ), alfa-primário (α') e nitretos. Além disso, o aumento do teor de elementos de liga, tais como Cr, Mo e W aceleram a reação de precipitação dessas e outras fases, conforme pode ser observado no diagrama esquemático da FIGURA 12. A TABELA 4 fornece as fases esperadas nos AID, bem como sua fórmula química, temperatura e estrutura de formação.

TABELA 4 - FASES ESPERADAS EM AID

Fases observadas nos AIDs	Fórmula química	Temperatura de Formação (°C)	Estrutura de Formação
Ferrita α	-	-	CCC
Austenita γ	-	-	CFC
Fase σ	Fe-Cr-Mo	600-1000	Tetragonal
Nitreto	Cr ₂ N	700-900	Hexagonal
Nitreto	CrN	700-900	Cúbico
γ'	-	600-1000	CFC
Fase χ	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	700-900	CCC
Fase α'	Fe ₁₁ Cr ₈₅ Mo ₄	300-525	CCC
Fase R	Fe-Cr-Mo	550-650	Trigonal
Fase π	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄	550-650	Cúbico
Carboneto	M ₇ C ₃	950-1050	Ortorrômbica
Carboneto	M ₂₃ C ₆	600-950	CFC

FONTE: Adaptado de Kozminski (2015) e Gunn (1997)

A fase α' se forma no envelhecimento de ligas duplex entre 280 e 500 °C, fruto de uma decomposição spinoidal⁵ conforme a EQUAÇÃO (3) precipitando dentro da fase ferrítica, e é conhecida pelos efeitos deletérios em fragilizar o material e reduzir a tenacidade (GUTIÉRREZ-VARGAS *et al.*, 2019).



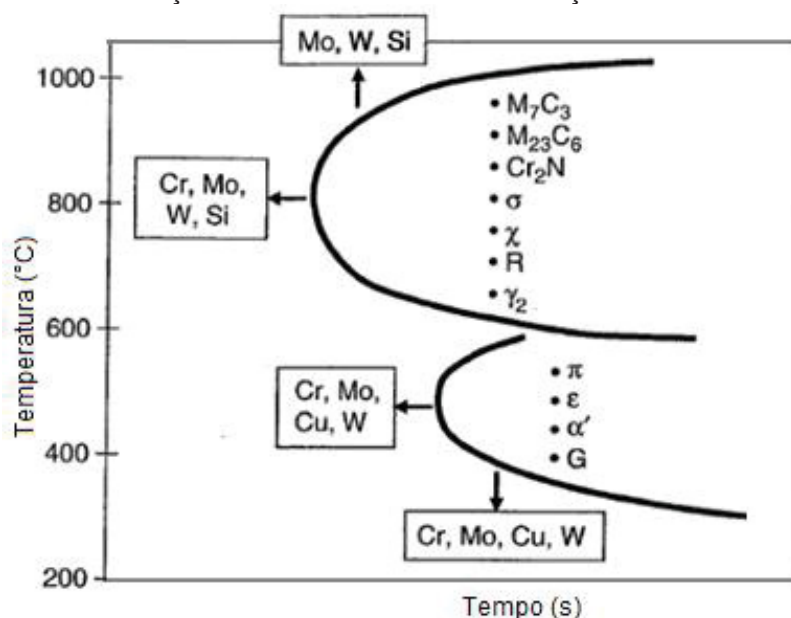
A fase σ , rica em Fe, Cr e Mo, produz efeitos semelhantes, mas se forma entre 600 e 1000 °C a partir de uma decomposição eutetóide⁶ da α em $\sigma + \gamma$. Quando σ se

⁵ Mecanismo no qual uma fase se decompõe em duas, sem as barreiras termodinâmicas de nucleação.

⁶ Reação de transformação de uma fase sólida em duas fases distintas no resfriamento.

forma, há um empobrecimento de Cr e Mo nos arredores da fase, e o que se observa é o aparecimento de uma outra fase denominada austenita secundária (γ_2) o que implica numa redução da resistência a corrosão. De todo modo, σ é uma preocupação constante na metalurgia de AID, especialmente em juntas soldadas, pelo efeito devastador nas propriedades mecânicas do material. O aumento do tamanho de grão reduz a ocorrência dessa fase, uma vez que ela se nucleia preferencialmente nas interfaces de grão ferríticos/austeníticos e no interior de grãos ferríticos (GIRALDO, 2001; KOZMINSKI, 2015; NILSSON, 1992; SIEURIN; SANDSTRÖM, 2006).

FIGURA 12 - FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX



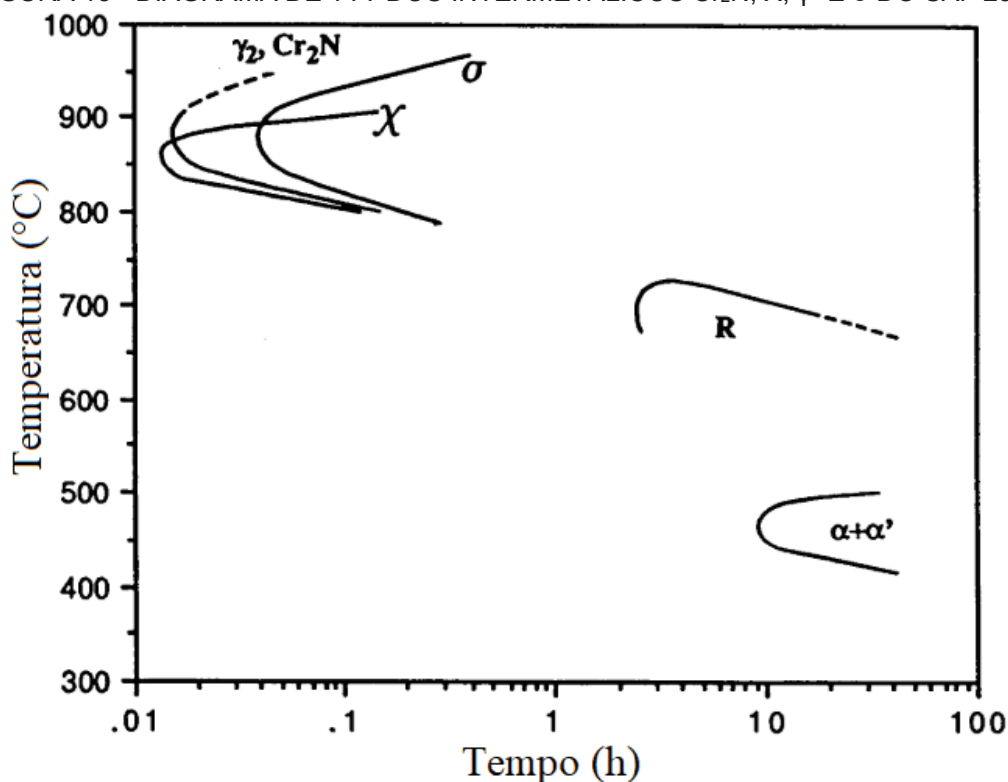
FONTE: Adaptado de Lippold E Kotecki (2005).

A fase metaestável χ forma-se após longos períodos em temperaturas da ordem de 700 a 900 °C preferencialmente nas interfaces α/γ , crescendo para dentro da α . Para se formar, precisa de elevado teor de Mo e isso explica a sua baixa ocorrência nos AIDs. Além disso, sua presença está relacionada a efeitos negativos em termos de propriedades mecânicas. Depois de determinado tempo, toda fase χ se transforma em σ (KOZMINSKI, 2015). Outra fase que antecede a presença da fase σ são as fases R e π , que são respectivamente trigonal e cubica e ricas em Mo, formadas em temperaturas de 550 °C e 700 °C nos limites de fase da α com γ sempre reduzindo propriedades mecânicas como a tenacidade e resistência a corrosão (NILSSON, 1992).

Carbetos são menos comuns nos AIDs devido ao baixo conteúdo de C nessas ligas. Entretanto, quando presentes, se nucleiam preferencialmente na interface α/γ . Carbonetos do tipo M_7C_3 são formados a partir de 10 minutos em elevadas temperaturas (950 °C - 1050 °C) e carbonetos $M_{23}C_6$ se formam em 1 minuto em menores temperaturas (800 °C). Por outro lado, nitretos são uma preocupação, uma vez que N é adicionado à liga como elemento ligante estabilizador da γ . Entretanto, esse N deve permanecer em solução sólida intersticial, pois a precipitação de nitretos como Cr_2N e CrN que ocorre em temperaturas entre 700 e 900 °C ocasiona uma redução no conteúdo de Cr da matriz com consequências diretas na resistência a corrosão, além de estar diretamente associado com a austenita secundária (FOLKHARD, 1988; KOZMINSKI, 2015; NILSSON, 1992).

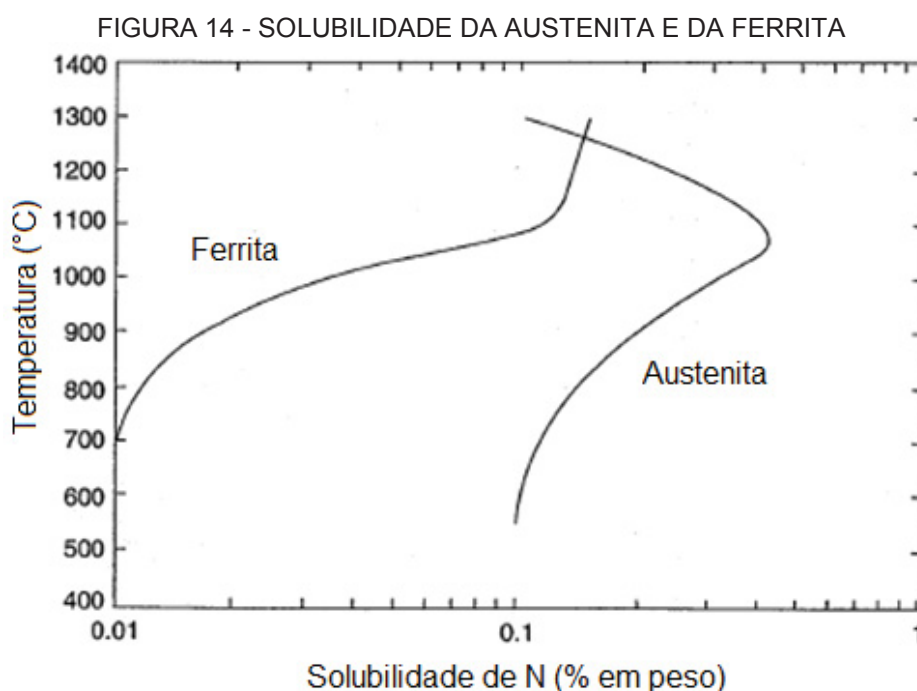
Para o aço inoxidável duplex SAF 2507, Nilsson e Wilson (1993) desenvolveram um diagrama de transformação tempo-temperatura para as fases Cr_2N , χ , γ_2 , σ , R e $\alpha+\alpha'$, que pode ser visualizado na FIGURA 13. Nota-se que a curva em “c” dessas fases tem início em aproximadamente 36 segundos e temperaturas superiores a 850 °C.

FIGURA 13 - DIAGRAMA DE TTT DOS INTERMETÁLICOS Cr_2N , χ , γ_2 E σ DO SAF 2507



FONTE: Adaptado de Nilsson E Wilson (1993)

A α é conhecida por ter o limite de solubilidade de intersticiais menor em relação a γ , fato que está evidenciado na FIGURA 14, na qual a solubilidade é significativa apenas em temperaturas superiores a 1000 °C. Abaixo dessa temperatura, o N tende a sair de solução sólida, combinando-se com outros elementos e formando nitretos como o Cr_2N . Note que, diferentemente da α , a γ tem pelo menos uma ordem de grandeza a mais de limite de solubilidade a baixa temperatura (<1000 °C) ao passo que esse limite é reduzido em temperaturas superiores.



FONTE: Adaptado de Lippold E Kotecki (2005)

2.6 NITRETAÇÃO POR PLASMA

Dá-se o nome de plasma a um gás parcial ou totalmente ionizado, o qual apresenta características de elevada luminescência aliada a uma alta condutibilidade elétrica, diferente dos gases que normalmente são mal condutores e sem luminescência própria. No caso dos plasmas frios, como o aqui utilizado, a ionização parcial do gás é obtida por meio da aplicação de uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos situados em meio gasoso à baixa pressão e conectados em uma fonte de corrente contínua. Logo após iniciada a ionização do gás, por processos colisionais envolvendo principalmente suas partículas neutras com elétrons relativamente de alta energia, macroscopicamente se observa algumas regiões

interessantes. Uma é caracterizada pelo brilho intenso situado entre o cátodo e o ânodo, chamado de região luminescente e duas outras regiões escuras, chamadas de bainha catódica e anódica. Na região luminescente e nas bainhas, concentra-se um fluxo incessante de átomos e/ou moléculas neutras, excitadas e/ou ionizadas e elétrons.

Entre dois eletrodos, um polarizado negativamente e outro apresentando potencial aparentemente nulo (aterrado), ligado ao polo positivo de uma fonte elétrica, é gerado um campo elétrico proporcional à ddp aplicada e inversamente proporcional ao quadrado da distância entre eles. Esse campo elétrico é responsável por acelerar os elétrons e os íons presentes que darão início aos processos colisionais no interior do gás (BRUNATTO, 1993). Se um elétron acelerado colide com um átomo ou molécula neutra e tem energia suficiente para promover a ionização resultando no arrancamento de um elétron do átomo e/ou molécula, então, a partir dessa colisão, haverá dois elétrons (um arrancado e o outro que colidiu) e um íon derivado dos gases formadores de íons positivos, tais como o N_2 e H_2 e Ar. O campo elétrico atua acelerando os elétrons em direção ao eletrodo positivo e os íons para o eletrodo negativo.

Na FIGURA 15 é possível observar que a tensão entre os eletrodos não é linear em um plasma de corrente contínua. Isso porque a região de intensa luminosidade vista macroscopicamente é equipotencial e possui tensão V_p (potencial de plasma). Em contrapartida, a tensão junto ao cátodo é equivalente à V_{pico} (tensão de pico) da fonte usada para alimentação do sistema e o ânodo é aterrado, apresentando potencial virtualmente igual a zero. Logo, as espécies do plasma positivamente carregadas (íons) serão aceleradas pelos respectivos campos elétricos juntos às bainhas dos eletrodos, podendo adquirir energias nas regiões das bainhas proporcionais às respectivas diferenças de potenciais, no caso $-(V_{pico} + V_p)$, se na bainha catódica e $-(V_p)$, se for na bainha anódica. De outra forma, os elétrons que estiverem na região das bainhas serão acelerados em direção a região luminescente, dado que o potencial nelas existentes (ambos mais negativos que o potencial de plasma, V_p) tende a repeli-los para a região mais positiva (a luminescente, neste caso).

Ao longo da bainha, é comum ocorrerem colisões entre os íons e átomos ou moléculas neutras provocando trocas de carga e/ou mudança de energia cinética entre as espécies. Portanto, o cátodo é constantemente bombardeado, tanto por

átomos e moléculas neutras quanto por espécies excitadas e/ou ionizadas (BRUNATTO, 1993). Na FIGURA 15 é possível observar esquematicamente uma espécie ionizada chegando aleatoriamente na fronteira entre a região luminescente e a bainha catódica e sendo acelerada em direção ao cátodo. Se houver colisão entre um íon acelerado e uma espécie neutra lenta, haverá troca de carga entre ambas as espécies, de modo que o íon acelerado pelo campo elétrico da bainha é neutralizado, tendo sua energia cinética reduzida e a espécie neutra que inicialmente estava com baixa energia cinética, ao perder um elétron torna-se ionizada, sendo acelerada pela colisão e pelo campo elétrico.

A colisão dos íons no cátodo gera, dentre outras coisas, o arrancamento de elétrons – são os chamados elétrons secundários. Essa espécie com carga negativa, logo sente a ação do campo elétrico e é fortemente acelerada para a região luminescente do plasma de potencial V_p . Ao entrar na região equipotencial, o elétron continua com sua energia cinética, apesar de não estar mais sob influência da tensão da bainha, podendo colidir com outras espécies. Dos tipos de colisões envolvendo elétrons evidenciados por Chapman (1980), destacam-se três nos plasmas com N_2 , Ar e/ou H_2 :

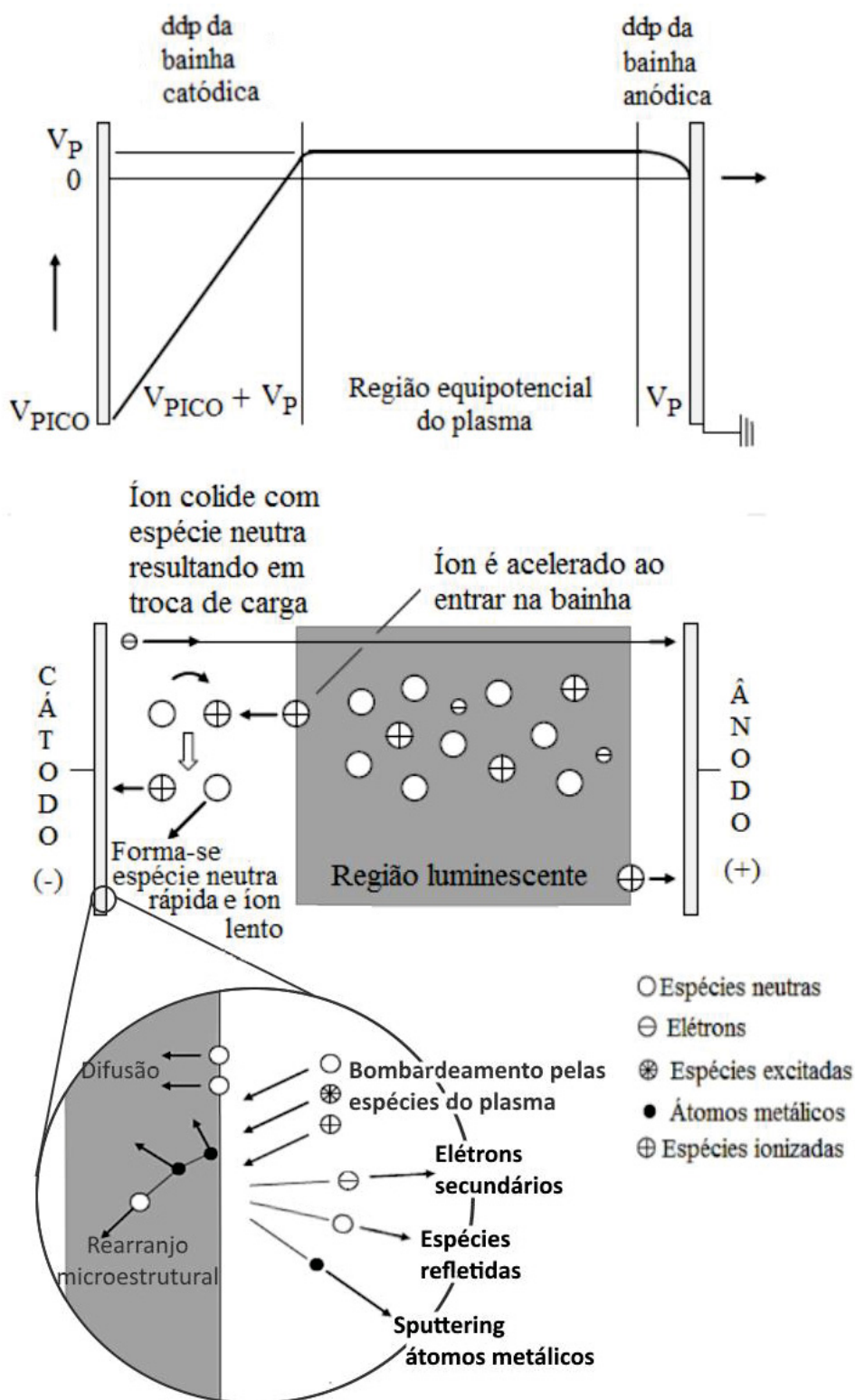
- Ionização: um elétron (e^-) energizado colide com um átomo ou molécula neutra (Ar) e arranca um outro elétron, como segue: $e^- + Ar \rightarrow e^- + e^- + Ar^+$;
- Excitação: um elétron energizado colide com um Ar e excita esse átomo/molécula (Ar^*), como segue: $e^- + Ar \rightarrow e^- + Ar^*$. A relaxação das espécies excitadas libera fótons, o que explica a luminescência presente nos plasmas;
- Dissociação: um elétron energizado colide com uma molécula neutra (H_2) causando a dissociação dessa molécula, como segue: $e^- + H_2 \rightarrow e^- + H + H$.

O detalhe da FIGURA 15 mostra as possíveis interações das espécies no plasma (neutras, excitadas e íons) com a superfície do cátodo – normalmente onde o substrato ou peça a ser tratada é posicionado. A partícula que se choca com o cátodo pode sofrer reflexão, causar a emissão de elétrons secundários, ser implantada no substrato, ejetar átomos do substrato para o plasma (*sputtering*), ocasionar rearranjos microestruturais e/ou proporcionar reações químicas entre as espécies que compõe o gás e a superfície do material (CHAPMAN, 1980).

Essas reações químicas justificam o uso de ambientes de plasma reativo para tratamento termoquímico de superfícies metálicas, especialmente pelo plasma

apresentar as características de ativação de átomos e moléculas que naturalmente são encontrados neutros, tais como N_2 e H_2 .

FIGURA 15 - POTENCIAL DO PLASMA E COLISÕES ENTRE ESPÉCIES



FONTE: Adaptado de Chapman (1980) e Brunatto (2000).

2.6.1 Nitretação por plasma em aços inoxidáveis

Diversos trabalhos têm relatado os efeitos da nitretação por plasma em aços inoxidáveis, caracterizando estes aços quanto à resistência ao desgaste (ROVANI *et al.*, 2017; UMEMURA *et al.*, 2019), resistência à cavitação (ALLENSTEIN *et al.*, 2014; MESA; PINEDO; TSCHIPTSCHIN, 2010) e resistência à corrosão (LI *et al.*, 2014), a título de exemplos.

Li *et al.* (2014) realizaram tratamentos de nitretação por plasma na temperatura de 520 à 560 °C usando descarga elétrica de cátodo-oco por curtos períodos de tempo (5 a 60 min) no aço inoxidável AISI 304. Eles encontraram camadas formadas por austenita expandida por N (γ_N) de até 6 μm de espessura para o tratamento feito a 560 °C por 30 min com pequenas quantidades de nitretos. Quanto à dureza da superfície, para as amostras nitretadas a 520 °C por 30 min, os valores de microdureza atingiram 700 $\text{HV}_{0.025}$. O substrato não tratado tinha 240 $\text{HV}_{0.025}$. Já na amostra nitretada a 560 °C por 30 min, a microdureza atingiu cerca de 1140 $\text{HV}_{0.025}$, cerca de 4,8 vezes mais alta que a do substrato não tratado.

Um aço inoxidável AISI 316 foi nitretado por plasma a 570 °C por 24 h, usando-se uma fonte com potência de 20 KW e 400-600 Pa e estudado por Zhang e Bell (1985). Esses autores demonstraram que a técnica nessas condições produz dureza máxima de 1000 $\text{HV}_{0.05}$ em uma profundidade de até 130 μm . O exame por difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão (MET) da camada nitretada revelou que essa camada tem três subcamadas distintas. A primeira delas é composta principalmente de γ_N ($(\text{Fe,Cr,Ni})_4\text{N}$) com pequenos traços de CrN e nitretos $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$. Na segunda subcamada, havia γ_N , α_N e CrN e na última subcamada havia apenas a presença de γ_N e α_N . De acordo com os autores, é devido a essa diferença de fases que o perfil de dureza apresenta um comportamento não linear na camada nitretada. Mais tarde, investigando o AISI 316LN nitretado por plasma a 410 °C por 4 h, seguido do tratamento térmico de recozimento, Czerwiec *et al.* (2019) encontraram evidências e argumentos de que a camada formada da suposta γ expandida era composta de duas fases distintas, um γ supersaturado de N e martensita com pouco ou nenhum N.

A nitretação por plasma de um aço inoxidável austenítico AISI 316L em baixas (400 °C) e altas temperaturas (550 °C) foi realizada sob misturas gasosas nas proporções em partes de 3N₂:1H₂ e 1N₂:3H₂ por 12 h avaliando o padrão de difração

de raios-X e a dureza da camada formada na superfície, no estudo de Mingolo, Tschiptschin e Pinedo (2006). Na nitretação a 400 °C, a presença de γ expandida predomina, embora nitretos de Fe e Cr (ϵ -Fe₃N, γ' -Fe₄N e Cr₂N) também sejam detectados. Precipitação intensiva de nitreto ocorre na nitretação por plasma a 550 °C, embora a γ expandida também seja detectada em menor fração. A γ expandida foi melhor descrita por uma estrutura cristalina triclinica e os picos da γ foram deslocados para ângulos inferiores, o que indica tensões residuais compressivas na camada nitretada. A 550 °C, cerca de 80% da camada é composta por nitretos e uma menor quantidade de γ expandida é formada devido ao menor conteúdo de N da matriz. Para todos os casos, a dureza na superfície das amostras chegou a 1500 HV. Christiansen, Hummelshøj e Somers (2010) discordam de Mingolo, Tschiptschin e Pinedo (2006) quanto a estrutura cristalina de γ_N , afirmando que ela é CFC. Eles analisaram a fase γ_N homogênea obtida de amostras finas do AISI 316L nitretado a gás a 445 °C em atmosferas contendo 60% NH₃ + 40% H₂ e 80% NH₃ + 20% H₂.

Braceras *et al.* (2018) realizaram experiências de nitretação a baixa temperatura na superfície interna de tubos de aços inoxidáveis AISI 316L, com diâmetros de 12, 25 e 45 mm e parâmetros de tratamentos diferentes (350 °C por 5, 10 e 25 h sob atmosfera na razão em partes de 1N₂:4H₂ e N₂ puro) e compararam com amostras planas do mesmo material tratadas igualmente e observaram que devido à complexidade geométrica e o efeito de cátodo oco, as espessuras das camadas tratadas no interior do tubo não eram constantes para um mesmo tratamento, diferindo também da amostra plana, chegando a 34 μ m para o tubo contra 7 μ m da segunda amostra. A variação do diâmetro do tubo de 45 para 25 mm produziu um aumento na espessura da camada de 6 para 55 μ m. Tubos de menor diâmetro (12 mm) não geram plasma no seu interior e, portanto, não passam por nitretação. Eles também aumentaram a concentração de N na mistura gasosa para 100% N₂ e observaram que a espessura da camada nitretada dobrou de tamanho (6 μ m vs 12 μ m) para a amostra tratada a 350 °C por 5 h. Quanto à rugosidade, foi relatado que as condições de tratamento menos severas não produzem mudanças significativas, sendo elas o tratamento de 350 °C por 5 e 10 h, com resultados de Ra = 24 μ m e 25 μ m, respectivamente, dado que a amostra de controle apresentou Ra = 24 μ m. Já em condições severas de tratamento, tais como longos períodos de nitretação (25 h), plasma de 100% N₂ e temperaturas mais altas (450 °C), resultam em rugosidades de Ra = 31, 30 e 31 μ m respectivamente.

A difusividade do N na orientação cristalina foi investigada em um aço inoxidável austenítico AISI 316L. Para tal, Martinavičius; Abrasonis e Möller (2011) fizeram uma nitretação por feixe de íons de 0,3 a 0,7 mA/cm² e energia de íons variando de 0,5 à 1,2 keV, numa estreita faixa de temperatura de 370 à 430 °C observando os planos (001), (110) e (111). Para uma densidade de corrente de 0,5 mA/cm² e 1 keV, o fator pré-exponencial da equação de Arrhenius variou duas ordens de grandeza, como segue: $D_0(001) > D_0(110) > D_0(111)$, enquanto a energia de ativação é mais alta para (001) e menor para as orientações (111) e (110). Observando a orientação (001), descobriu-se que a difusividade de N aumenta com a densidade de corrente e energia de íons.

Pinedo, Varela e Tschiptschin (2013) estudaram o AID 2205 - que foi nitretado por plasma DC a 400 °C por 20 h, em 75% N₂ + 25% H₂. De acordo com os autores, uma camada modulada foi encontrada na superfície da amostra e relataram que nas fases ferríticas, a espessura dessa camada é maior quando comparada com as fases austeníticas devido ao maior coeficiente de difusão do N em células CCC, resultado esse confirmado por Tschiptschin *et al.* (2017a). Usando técnicas de difração de raios-X e padrão de difração de elétrons retro espalhados (EBSD) esses autores afirmaram que em grãos ferríticos a camada é de ferrita expandida por N (α_N) e em grãos austeníticos a camada formada é de austenita expandida γ_N . Eles ainda mediram o teor de N por WDS e relataram 3,8% em peso para a austenita expandida e de 4,4% para a α_N . Já a dureza na superfície chegou a valores de 1350 HV, especialmente devido a grandes tensões de compressão desenvolvidas na camada nitretada.

Mais tarde, Tschiptschin *et al.* (2017b) estudaram a estabilidade da austenita expandida do aço 316L nitretado por plasma DC (400 °C por 20 h) em mistura com razão em partes de 3N₂:1H₂, avaliando tal estabilidade na faixa de 400 < T < 700 °C em tratamentos isotérmicos e tratamentos de aquecimento contínuo a partir da temperatura ambiente até 700 °C. As amostras foram aquecidas até 400, 450 e 500 °C por 4 h e 550 e 600 °C por 2 h. Os resultados mostram que, durante os experimentos de aquecimento isotérmico, a austenita expandida permaneceu estável até 400 °C. Apesar de não ter sido detectada nenhuma fase precipitada (α ou nitretos) a esta temperatura, o N se difundiu em direção à matriz, promovendo espessamento da camada de γ expandida. Os coeficientes de expansão térmica da γ expandida, determinados por regressão linear, na faixa de 80 a 400 °C, resultaram em diferentes valores para diferentes direções cristalográficas. Essas diferenças podem ser

atribuídas a um alívio anisotrópico de tensões residuais em diferentes direções, que compensam uma expansão térmica não tensionando a γ expandida. Precipitados formados por nanopartículas de CrN muito finos e dispersas + γ de mais baixo teor de N são formados na região rica em N da camada (próximo a superfície) de γ expandida. A difusão de N em direção à matriz diminui o teor de N da superfície, favorecendo a precipitação de produtos eutetóides nas regiões mais baixas de N (próximas à matriz), formando perlita celular e perlita arborescente. A modelagem termodinâmica do AISI 316L com adição de N da nitretação, mostrou que a temperatura eutetóide diminui constantemente com o aumento do teor de N. Com base neste resultado é possível explicar diferentes comportamentos de precipitação nas regiões ricas e pobres em N da camada de γ expandida.

Bobadilla e Tschiptschin (2015), analisando a morfologia das fases do AID 2205 nitretado por plasma DC em temperaturas de 350 a 500 °C por 4 h sob atmosfera de 75% N₂ e 25% H₂ notaram que existe uma pequena diferença entre a espessura da camada expandida sobre grãos ferríticos e austeníticos do substrato que não pode ser completamente explicada pela primeira lei de Fick, referente a difusão em estado sólido. Para isso, esses autores sugeriram quatro fluxos de N possíveis e simultâneos para produzir a morfologia observada na interface, sendo elas o fluxo de N da atmosfera do plasma para o interior do substrato, um fluxo de N dado pelos limites de grãos, um fluxo lateral de N da α para a γ e a difusão em massa. Desta forma, concluíram que a difusão é não-unidimensional.

O desenvolvimento de um tratamento de superfície de dupla nitretação (DN) combinando nitretação gasosa a alta temperatura (NGAT) e nitretação por plasma a baixa temperatura (NPBT) no AID 2205 foi reportado por Tschiptschin et al. (2017a), avaliando a microestrutura por microscopia eletrônica, dureza e padrões de DRX. Para comparação, esses autores fizeram dois tratamentos onde NGAT ocorreu a 1200 °C, sob 0,1 MPa de atmosfera de gás N₂ de alta pureza durante 8 h, seguido de NPBT a 400 °C por 20 h, em atmosfera de 75% N₂ + 25% H₂ e o segundo tratamento ocorreu com a amostra passando somente pelo NPBT nas mesmas condições. No tratamento NGAT, uma camada de 500 μ m e 330 HV, rica em N, completamente austenítica é formada na superfície das amostras, através da transformação da α em γ , confirmada com o desaparecimento dos picos de α nos padrões de DRX. A segunda etapa de nitretação (NPBT) levou à formação de uma camada de γ expandida homogênea de 4,3 μ m de espessura e 1227 \pm 78 HV no topo da camada espessa totalmente

austenítica, formada durante a primeira etapa e confirmadas também por DRX. Para o ensaio cujo único tratamento foi a NPBT, uma estrutura modulada duplex composta por 2,5 μm de espessura e 1510 HV na α_N formou-se sobre a α , enquanto 3,0 μm de espessura e 1360 HV foi encontrado na γ expandida. Dados de EBSD da amostra tratada por NPBT revelam que a camada sob grãos austeníticos são γ_N e que sob grãos ferríticos formam-se α_N . Entretanto, uma fração das partes observadas nos grãos ferríticos expandidos mostram-se com a mesma orientação cristalográfica da γ e os autores desse trabalho atribuem isso a intensa precipitação de nitretos de Fe em tais regiões (ferríticas), o que depois confirmaram com MET.

O AID 2205 nitretado por plasma de corrente contínua pulsada em 350, 400, 450 e 500 °C por 4 h sob uma atmosfera nitretante de 80% N_2 e 20% H_2 , pressão de 500 Pa e tensão de polarização de 400-550 V foi estudado por Alphonsa, Raja e Mukherjee (2015). Esses autores também relataram uma diferença na espessura da camada entre as fases ferrita e austenita e atribuíram essa diferença ao tamanho da estrutura CCC da ferrita ser maior que a CFC da austenita, que consequentemente resulta num coeficiente de difusão maior na ferrita, o que foi posteriormente confirmando pelo teor de N usando WDS, onde a ferrita possuía 13,09% N em peso contra 8,56% N da austenita. Entretanto, observaram que em tratamentos de maior temperatura como o de 450 e 500 °C por 4 h a diferença de espessura entre as duas camadas é imperceptível, pois há uma tendência da ferrita se transformar em austenita, dado que o N é estabilizador dessa última fase. Além disso avaliaram a condição de nitretação na qual a amostra exibia a maior dureza superficial sem comprometer a resistência a corrosão e chegaram à conclusão de que o tratamento a 400 °C apresentava a melhor combinação dessas propriedades.

Os AID 2205 e 2507 foram nitretados por plasma usando o processo de tela ativa por Pintaude *et al.* (2019). Dentre os parâmetros de nitretação adotados estão a temperatura, o tempo, a pressão e a atmosfera gasosa que foram respectivamente de 380 °C, 10 h e 25% N_2 + 75% H_2 . Esses autores encontraram resultados de expansão de fases dos aços nitretados semelhantes a Alphonsa, Raja e Mukherjee (2015), com os picos difratados de γ_N se deslocando para ângulos menores. Houve uma clara distinção entre a dureza das fases nitretadas, na qual os autores relatam ser maior para os grãos austeníticos, embora não tenham deixado claro qual o valor de dureza para cada fase, o que contraria os resultados de Alphonsa, Raja e Mukherjee (2015) que encontraram valores de dureza maior para a ferrita. A dureza média dos aços pós

nitretação (considerando as duas fases) foi de $870 \pm 60 \text{ HV}_{0,0025}$ e $780 \pm 50 \text{ HV}_{0,0025}$ para o AID 2507 e AID 2205, respectivamente. Além disso fizeram ensaios de desgaste e corrosão no qual o AID 2507 se saiu melhor que o AID 2205. Outra descoberta importante do trabalho de Pintaude *et al.* (2019) diz respeito a topografia observada. De acordo com os autores, nessa condição de nitretação, a austenita estava em alto-relevo.

Núñez de la Rosa *et al.* (2020) nitretaram por plasma de baixa temperatura (380°C) amostras de AID 2205 por 10 h sob atmosfera de 25% N_2 + 75% H_2 , 200 sccm e 400 Pa usando um reator de plasma de corrente contínua pulsado de câmara fria e encontrou camadas sob o substrato duplex de $4,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$, composta de austenita γ_{N} e nitretos de ferro. Tal camada tem de 2,6 a 3,8 vezes a dureza inicial da amostra não-nitretada. Diferente Pintaude *et al.* (2019), o registro de dureza da α ($1345 \text{ HV}_{0,05}$) foi maior que o da γ ($954 \text{ HV}_{0,05}$), e atribuíram essa diferença a existência de nitretos de ferro (Fe_4N e Fe_3N) revelados por espectros de DRX. Além disso, também fizeram ensaios de corrosão no qual foi relatado uma melhoria dessa propriedade nas amostras nitretadas.

O aço inoxidável duplex de composição Fe-25Cr-6,6Ni-3Mo (AID 2507) foi estudado por Nagatsuka, Nishimoto e Akamatsu (2010) usando nitretação por plasma convencional e nitretação com tela ativa nas condições de 400 e 500°C por 5 h numa atmosfera de 25% N_2 + 75% H_2 a 600 Pa. Os autores relataram que a técnica de nitretação usando tela ativa expande mais a fase de γ expandida do que quando usam a nitretação por plasma convencional. Além disso, também relataram a presença de uma monofase de γ expandida em cima do substrato duplex que alcançou dureza superior a 1000 HV.

Aços inoxidáveis martensíticos também são alvos de estudo sobre nitretação por plasma. O tratamento do CA-6NM foi o objeto de estudo de Allenstein *et al.* (2012) que nitretaram amostras a 350°C por 12 h avaliando a influência da mistura gasosa na atmosfera nitretante. Nesse estudo, os autores usaram uma mistura rica em H_2 (5% N_2) e uma mistura pobre em H_2 (90% N_2) e encontraram evidências que indicam a transformação da martensita em γ . Contra intuitivamente, a mistura que apresentava maior quantidade de H_2 , foi a que apresentou maior quantidade de N na superfície, o que foi confirmado por DRX, análise microestrutural, WDS e diagrama de constituição de Kakhovskii. Os autores atribuíram isso às mudanças físico-químicas do plasma, como a característica redutora do H_2 e o auto-*sputtering*.

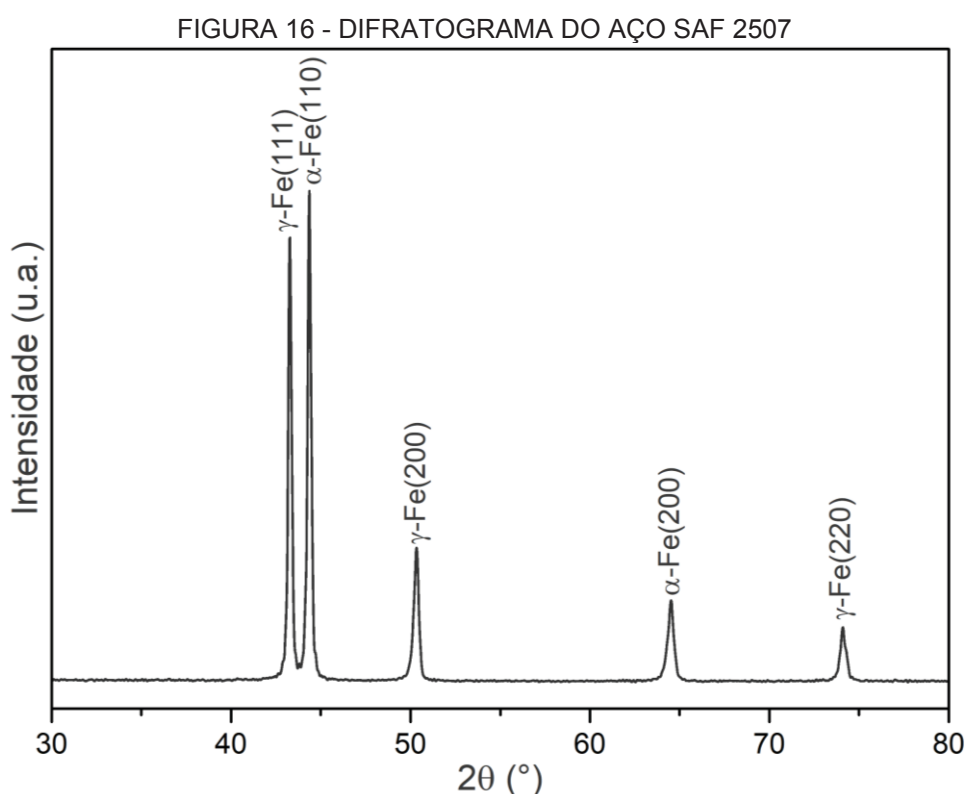
A literatura é carente de estudos sobre a nitretação de AIFs. Todavia, Souza *et al.* (2012) experimentaram o método em amostras de AISI 409 pela técnica de nitretação por plasma de gaiola catódica (NPGC), com a adição de pequenas quantidades de metano (CH_4) numa mistura de 95% N_2 + 5% CH_4 por 5 h, sob fluxo de 20 sccm (*standard cubic centimeter per minute*) nas temperaturas de 400, 450 e 500 °C e relataram que uma camada mais fina e mais dura (~1300 HV) é obtida por esse método de tratamento, quando em comparação com a carbonitretação convencional. Além disso, os autores desse trabalho afirmam que a adição de CH_4 na mistura gasosa inibiu a precipitação de nitretos de Cr.

Larisch, Brusky e Spies (1999) nitretaram os aços ferríticos AISI 430 (X6Cr17), austenítico AISI 321 e 304 (X8CrNiTi18.10 e X5CrNi18.10) e AID 2205 (X2CrNiMoN22.5.3) por plasma pulsado de corrente contínua de 250 a 500 °C de 8 a 60 h na pressão de 300 Pa e mistura gasosa de 40 a 80% N_2 , 10 a 30% H_2 e 10 a 30% Ar. Embora os autores não tenham apresentado todos os resultados para todas essas condições de tratamento, deixaram evidente que a nitretação a 350 °C por 26 h produz camadas nitretadas em cima do substrato com espessuras diferentes, sendo de 2,5, 14,6 e 1,7 μm para o aço AISI 304, 430 e 2205 respectivamente. Também observaram que os padrões de DRX do aço ferrítico nitretado é diferente do padrão de DRX da fase ferrítica do duplex e atribuíram tal diferença ao maior teor de Ni do AISI 2205, que auxiliou na transformação de fase da ferrita em austenita, enquanto que nas mesmas condições de nitretação, o AISI 430 apresentava picos de $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

O difratograma da FIGURA 16 mostra os picos característicos do aço estudado na condição como recebido. As posições dos picos da γ e da α podem ser consultados no APÊNDICE 1, bem como o número das cartas ICDD (*International Centre for Diffraction Data*), a fórmula química, os índices de Miller e a intensidade.



FONTE: O autor (2020).

A composição química do aço SAF 2507 é mostrada na TABELA 5 junto com a composição química nominal de acordo com o *datasheet* da Sandvik (2019). Da comparação do resultado da fluorescência com o padrão, pode-se notar que o aço atende as especificações químicas previstas.

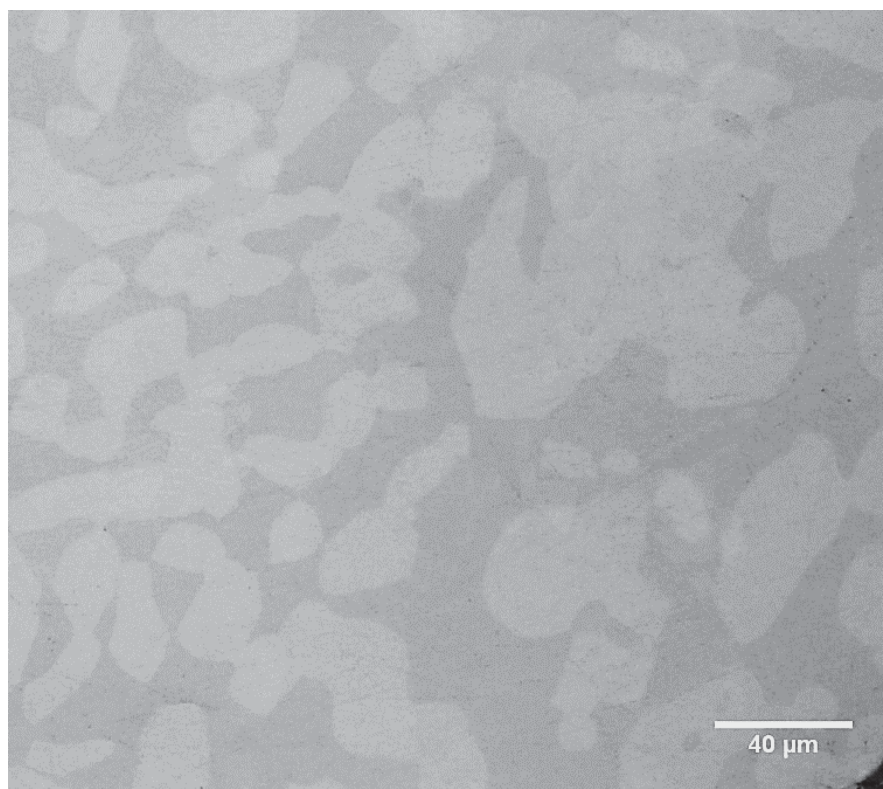
Na FIGURA 17, pode-se verificar a micrografia típica sem ataque químico do aço de estudo, cujas fases claras são γ -Fe e as fases escuras são a α -Fe, indexadas pelo teor de Cr das respectivas fases, como pode ser visto pelos resultados da análise química obtida por microsonda acoplada ao microscópio eletrônico de varredura

(MEV) de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) no APÊNDICE 2. A dureza da amostras foi de $285,8 \pm 8,9 \text{ HV}_{0,002}$ e $316,6 \pm 5,3 \text{ HV}_{0,002}$ para a γ e α respectivamente, enquanto a rugosidade S_a na condição de polida foi de $0,020 \pm 0,004 \mu\text{m}$.

TABELA 5 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA AMOSTRA ENSAIADA						
Material	Composição Química (% em peso)					
	C	N	Cr	Ni	Mo	Outros
2507 ensaiado	-	-	25,5	6,6	4,1	-
2507 nominal	<0,003	0,03	25	7,00	4	Si e Mn < 1,6

FONTE: O autor (2020).

FIGURA 17 - MICROESTRUTURA DO AÇO SAF 2507



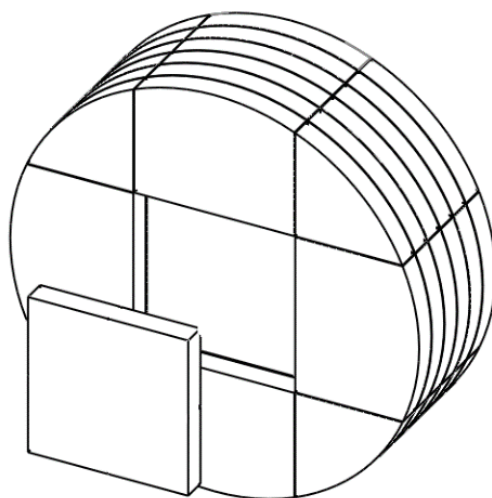
FONTE: O autor (2020).

3.2 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA

As amostras do SAF 2507 foram retiradas do centro de um tarugo, conforme mostra esquematicamente a FIGURA 18, para garantir a uniformidade microestrutural. O processo de corte foi realizado com um aparelho de eletro-erosão a fio, para evitar maiores danos na amostra (tratamentos ou deformações) sendo obtidas amostras

com dimensões de 20x20x3 mm³, de modo que a menor dimensão é obtida por cortes transversais ao eixo do tarugo. Na sequência, as amostras foram lixadas, sob fluxo de água corrente, usando-se lixas de carboneto de silício, com especificação da malha de grau de abrasivo variando entre 120 e 1200, seguida de polimento em suspensão de alumina de 1 µm e pasta de diamante de granulatura de 0,25 µm.

FIGURA 18 - ESQUEMÁTICO DO CORTE DAS AMOSTRAS

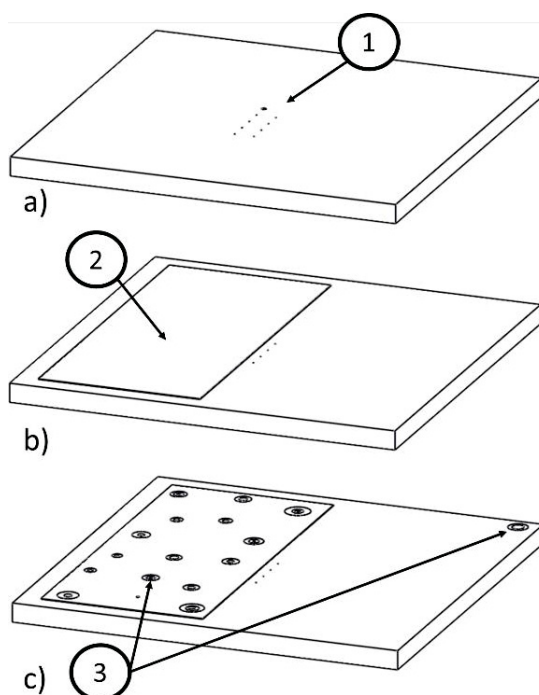


FONTE: O autor (2020).

3.3 DEMARCAÇÃO DA ÁREA DE OBSERVAÇÃO

Para demarcar as regiões a serem analisadas antes e depois do tratamento de nitretação, foi feita uma marca com indentador de diamante de dureza Vickers com carga de 1 Kg, possível de ver a olho nu e assim facilitar a localização de outras 8 indentações de 0,1 Kg com um espaço de 500 µm uma da outra. O aparelho de microdureza utilizado para fazer essas marcas na superfície da amostra foi o Shimadzu HMV. A FIGURA 19 (a) ilustra esquematicamente as indentações feitas no centro da amostra. Essa estratégia de demarcar a área para observação antes e depois do tratamento se justifica pela dificuldade de caracterização microestrutural pós-tratamento, uma vez que não é trivial a identificação de ambas as fases γ ou α do aço estudado, conforme será visto mais adiante.

FIGURA 19 - POSICIONAMENTO DAS INDENTAÇÕES, MÁSCARA DE TRATAMENTO E SOLDA-PONTO



FONTE: O autor (2020).

LEGENDA: a) Marcas de indentação (1).
b) Máscara (2).
c) Marcas da solda-ponto (3).

3.4 MÁSCARA DE TRATAMENTO

Lâminas de aço inoxidável foram usadas como máscara para o tratamento de nitretação. Essas lâminas, identificadas com “2” na FIGURA 19 (b), atuam como barreira mecânica, impedindo a chegada das espécies responsáveis pela nitretação na região da superfície da amostra onde a mesma é soldada. Tais lâminas tem espessura de 100 μm , ideais para reduzir o efeito de borda de nitretação causado pelo plasma em descontinuidade geométrica, tais como em objetos sobrepostos.

Nos tratamentos preliminares, notou-se que o simples posicionamento da máscara em cima da amostra não era suficiente para que essa permanecesse imóvel durante todo o período de tratamento. Acredita-se que tal efeito de movimentação possivelmente seria devido à maior força de repulsão eletrostática entre a amostra e a máscara quando comparada à força peso da máscara sobre a face da amostra.

Foram levantadas três soluções possíveis para tentar resolver esse problema. A primeira diz respeito a aumentar a espessura da máscara e consequentemente a

força peso. Entretanto, de início essa alternativa foi descartada dado que também aumentaria a região de ação do efeito de borda no tratamento. A segunda alternativa sugerida foi colocar um ímã ou eletroímã na parte inferior do porta amostra para que o campo magnético desse prendesse a máscara na amostra. Entretanto essa solução também foi descartada pelo conhecido efeito do campo magnético em atrair elétrons para o cátodo, intensificando a ionização do plasma junto ao eletrodo e modificando as condições de aquecimento da amostra, que seria seguramente alterada dada a maior densidade de íons disponíveis para bombardear a superfície na presença de campo magnético⁷. Por último, a solução encontrada de sucesso foi soldar via solda-ponto a máscara na amostra.

Nos ensaios preliminares, essa alternativa se mostrou promissora, uma vez que os tempos de tratamento utilizados nessas etapas foram relativamente curtos, de uma a três horas no máximo. Porém, para tratamentos mais longos (9 h), a máscara soldada sofria o efeito de tensões entre a superfície tratada e a superfície não tratada (que estava em contato com a amostra), provocando o arqueamento da máscara ao redor do ponto soldado e por consequência a altura da máscara, aumentando o efeito de borda. Desta forma, o próximo passo na solução desse problema foi fazer vários pontos de solda para unir a máscara e amostra como pode ser observado no esquemático da FIGURA 19 (c). As soldas foram realizadas usando-se um capacitor eletrolítico de 10.000 μF , com tensão de 63 V, o qual foi carregado com uma fonte de alimentação de corrente contínua Hikari modelo HK-3003D com tensão de 20 V. Para fazer a solda, o terminal positivo do capacitor era colocado em contato com a amostra, enquanto o terminal negativo era encostado na máscara, já posicionada de modo a cobrir parcialmente as marcas da indentação, o que imediatamente provocava uma descarga elétrica e a solda no ponto de contato.

3.5 REATOR DE NITRETAÇÃO POR PLASMA

A FIGURA 20 mostra esquematicamente o reator de nitretação por plasma com todos os acessórios necessários para controle dos parâmetros de tratamento. A

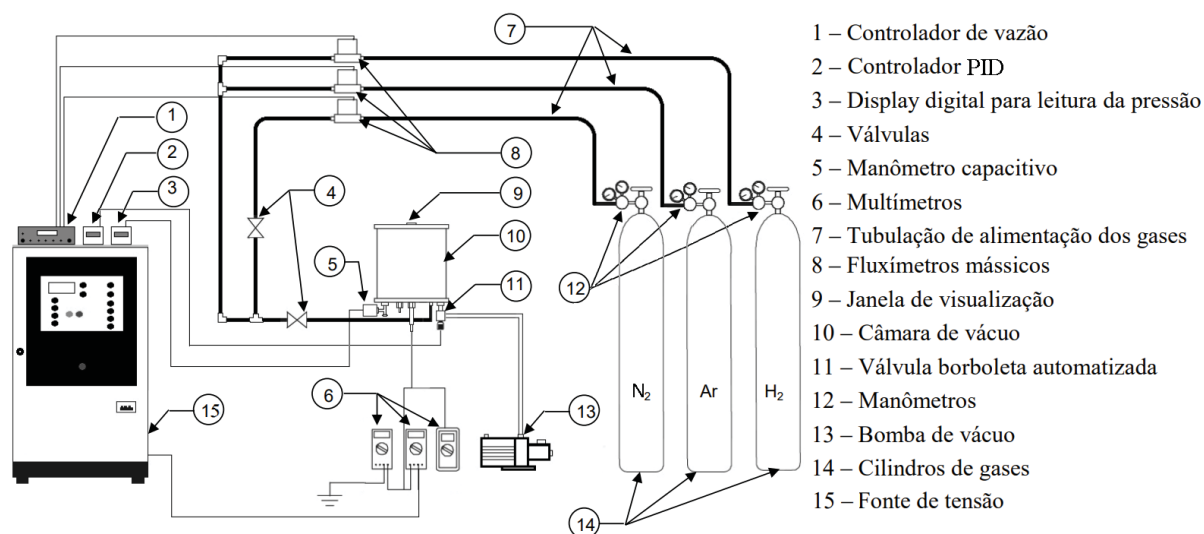
⁷ Outros possíveis problemas dessa técnica estão relacionados a erosão localizada do alvo (cátodo) e na pré-disposição a formação de arcos-elétricos. Para mais informações vide *Magnetically Enhanced Sputtering System* de Chapman (1980).

câmara de descarga elétrica usada para os tratamentos de nitretação (10) é alimentada por um fluxo gasoso controlado pelos fluxímetros mássicos (8) e controladores de vazão (1), sendo evacuada por uma bomba de vácuo mecânica de duplo estágio (13). A bomba mecânica de duplo estágio da marca Edwards com capacidade de $20,5 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ aqui utilizada, possibilita a obtenção de uma pressão residual de $2,7 \times 10^{-2}$ Torr (3,6 Pa), dentro da câmara de tratamento. Os fluxímetros mássicos usados são da marca Edwards modelo 825 de capacidade 500 sccm. Uma fonte controladora Edwards modelo 1605 foi usada para regular a abertura das linhas para os gases e consequentemente a mistura gasosa utilizada para tratamento.

Uma fonte de tensão (15), com pulso de onda quadrada de 4,2 KHz, ajustada para um período de onda igual a 240 μs e tensão de pico de pulso de 700 V foi utilizado para a obtenção do plasma para a nitretação. Os cilindros de gases (14) apresentam cargas de N_2 , H_2 e Ar, todos com pureza de 99,999%. A pressão nas linhas de alimentação (7) durante os tratamentos foi mantida constante em 2 kgf.cm^{-2} , sendo controlada pelas respectivas válvulas reguladoras de pressão de cada cilindro de gás (12). Para todos os tratamentos listados nesse trabalho, a pressão da mistura gasosa de tratamento foi mantida em 3 Torr (400Pa). Para garantir essa pressão, uma válvula borboleta automática (11) foi instalada entre a saída do reator e a entrada da bomba de vácuo. A abertura dessa válvula é controlada por um PID (2) da marca Novus modelo N1200 cujo sinal é copiado da saída do leitor de pressão da marca MKS modelo PDR2000 (3) que converte o sinal de pressão analógico do manômetro capacitivo MKS modelo 626B (5) em sinal elétrico. Outros periféricos são os multímetros (6) para leitura da tensão, corrente e temperatura, a janela de visualização (9) e as válvulas de aberturas das linhas de gases (4) para o reator.

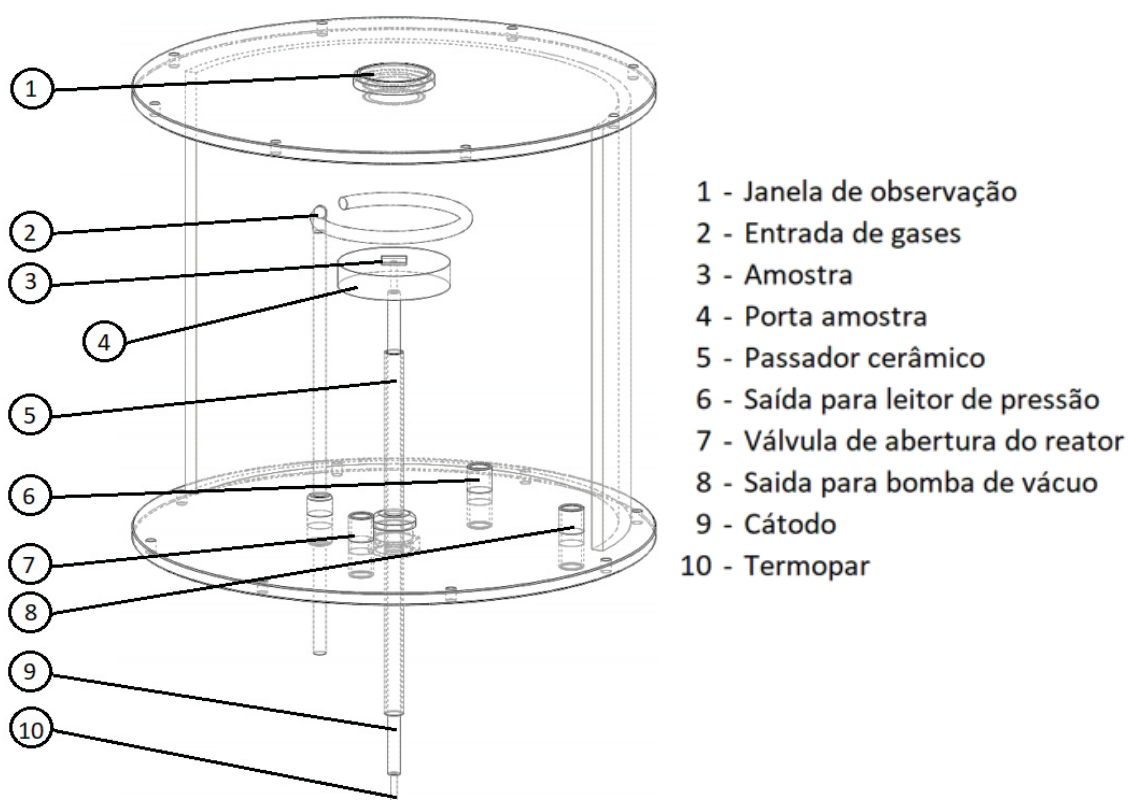
A FIGURA 21 ilustra o interior do reator de nitretação por plasma. Nela é possível observar que os gases na entrada (2) do reator são conduzidos até a parte superior da câmara de tratamento por uma tubulação devidamente conformada na forma de um anel na sua parte superior, apresentando pequenos furos, como que simulando um “chuveiro” para a melhor distribuição dos gases de tratamento em toda a câmara. A amostra (3) está posicionada em cima de um porta-amostra (4) feito de aço inoxidável AISI 410 de $\varnothing 50 \text{ mm}$ que foi colocado com eixo na vertical para apoiar a amostra a ser tratada. Um furo de profundidade 8 mm foi feito no porta-amostra para alojar um termopar Tipo K chromel-alumel de $\varnothing 4,5 \text{ mm}$ (10). Para passar o termopar

FIGURA 20 - REATOR DE NITRETAÇÃO E ACESSÓRIOS



FONTE: Adaptado de Scheuer (2015).

FIGURA 21 - ESQUEMÁTICO DA CÂMARA DE TRATAMENTO



FONTE: O autor (2020).

e o cátodo (9) sem contato elétrico com a parede do reator que nesse projeto é o anodo, um tubo isolante de material cerâmico (5) foi empregado. Além disso, outras entradas para diferentes dispositivos ainda podem ser vistas nessa figura

esquemática, como é o caso da janela de observação (1), da saída para o manômetro capacitivo (6), da válvula (7) necessária para igualar a pressão do reator com a atmosférica externa ao término do tratamento de nitretação e da saída de gases para a bomba de vácuo (8).

3.6 LIMPEZA DA AMOSTRA E CÂMARA DE TRATAMENTO

Previamente à realização dos tratamentos, todas as amostras soldadas com a máscara e porta-amostra foram limpos com detergente neutro e água quente. Na sequência, foram lavados em água corrente e mergulhados em álcool etílico para banho de ultrassom por 10 minutos. Depois do ultrassom, foram secos com ar aquecido soprado e levados ao reator de nitretação por plasma.

A bomba mecânica de duplo estágio reduziu a pressão na câmara de tratamento até 0,027 Torr (3,6 Pa). Depois de atingida tal pressão, um fluxo gasoso de 80% H₂ e 20% Ar foi ligado e deixado por aproximadamente um minuto até a nova pressão dentro do reator se estabilizar em aproximadamente 0,6 Torr (80 Pa). Nesse momento, a fonte de alimentação elétrica do reator é ligada com o T_{on} em 10 µs e imediatamente a descarga luminescente é observada. Quando a temperatura do conjunto no cátodo atinge cerca de 100 °C, a pressão é novamente ajustada, dessa vez em 3 Torr (400Pa) e mantida assim até o término do tratamento.

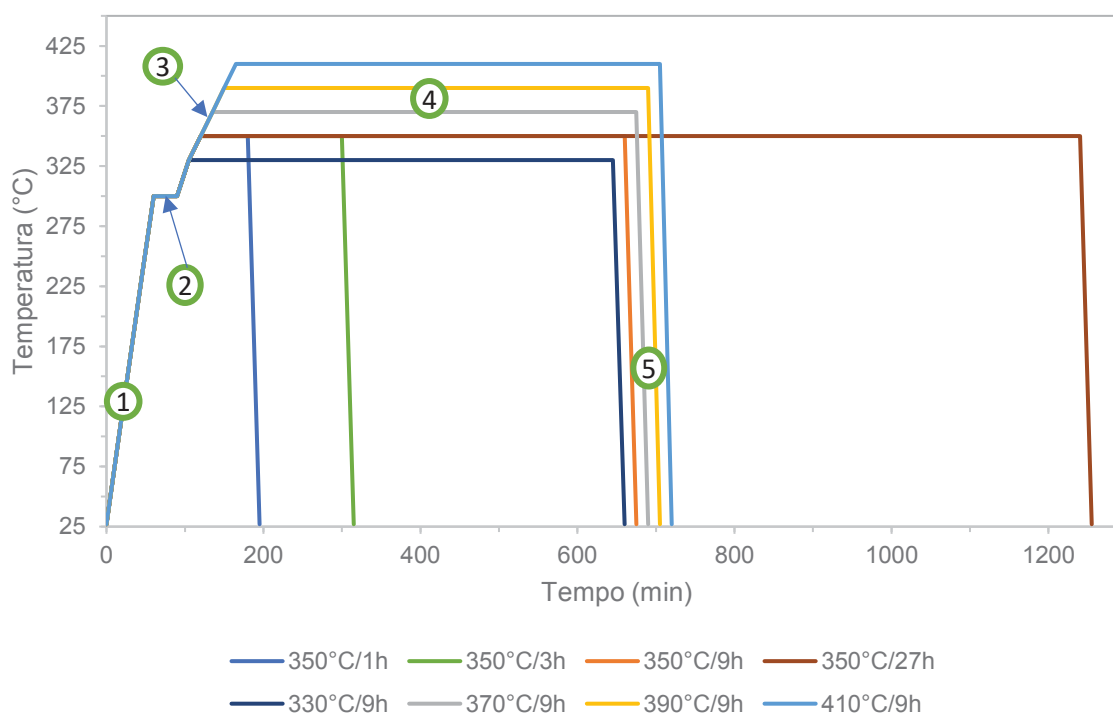
Para remover a camada óxida do conjunto a ser tratado, o cátodo foi aquecido até 300 °C, aumentando o T_{on} da fonte de alimentação. Após atingir tal temperatura, as amostras ficaram por 30 minutos no plasma para limpeza.

3.7 PROCEDIMENTO E SÉRIES DE NITRETAÇÃO

Uma padronização de todos os ensaios empregados nesse trabalho foi rigorosamente seguida dada a dificuldade da realização do estudo proposto, visando principalmente a determinação das alturas das fases presentes na superfície do aço estudado, como função dos parâmetros tempo e temperatura dos tratamentos. Desta forma, conforme pode ser observado na FIGURA 22, após a curva de aquecimento (1) e permanência isotérmica para limpeza (2), as amostras foram novamente aquecidas (3) até a temperatura de tratamento (4). Até esse momento, somente H₂ e Ar fazem parte a mistura, num fluxo de 200 sccm e na proporção de 4H₂/1Ar. Quando

se atinge a temperatura de tratamento, N₂ é colocado na linha de alimentação pela abertura do fluxímetro. Para manter constante a vazão de 200 sccm e ajustar o volume de cada gás dentro do reator, todos os tratamentos mantiveram a proporção de 70% N₂ + 20% H₂ + 10% Ar. O resfriamento (5) das amostras pós-tratamento também foi monitorado, de modo que ao atingir o tempo de processamento, o plasma foi desligado pela interrupção do fornecimento de energia para o reator e o fluxo de mistura gasosa permaneceu ligado até o equilíbrio térmico do conjunto no cátodo com a temperatura ambiente.

FIGURA 22 - SEQUÊNCIA DE TRATAMENTO



FONTE: O autor (2020).

Os tratamentos realizados nesta dissertação seguiram duas séries distintas. Para a série da temperatura, as nitretações foram realizadas com um tempo constante de 9 h, nas temperaturas de 330, 350, 370, 390 e 410 °C. Por outro lado, para a série do tempo, as nitretações foram realizadas na temperatura de 350 °C para tempos de 1, 3, 9 e 27 h de tratamento. Ambas as séries podem ser vistas na FIGURA 22.

3.8 TÉCNICA DE ANÁLISE DE IMAGEM PARA O ACOMPANHAMENTO DA EVOLUÇÃO MORFOLÓGICA DAS FASES NAS SUPERFÍCIES NITRETADAS VIA MICROSCOPIA CONFOCAL

O objeto de estudo deste trabalho está centrado na comparação da região tratada com uma região não tratada por plasma, avaliando quantitativamente a evolução morfológica das fases γ e α da superfície nitretada do aço SAF 2507 por meio de um referencial baseado na região não tratada. Por isso, algumas observações e técnicas adotadas nesse trabalho devem ser entendidas para compreensão dos resultados mostrado nas seções posteriores.

Nos tratamentos preliminares, notou-se que uma única micrografia de 1000 ou 500x de magnificação eram insuficientes para comparar duas regiões distintas a serem observadas (região tratada e região não tratada), pois existe uma zona separando as duas regiões, caracterizada por uma descontinuidade do plasma (efeito de borda) que não será tratada por essa dissertação. Sendo assim, foi preciso um aumento menor para poder comparar as duas regiões de interesse. O aumento de 50x se mostrou promissor nessa função, entretanto, a varredura do laser do aparelho de microscopia confocal não era fino o suficiente para distinguir as fases de interesse individualmente nessa magnificação. A solução encontrada foi fazer um tratamento de imagem do tipo *stitching* com 200X de aumento, no qual o *software* do microscópio confocal Olympus OLS4100®⁸ faz a captura e montagem de várias imagens preservando as coordenadas e mantendo um referencial para o conjunto montado.

Um outro fator que se mostrou problemático e precisava ser resolvido era a inclinação das amostras acusado pelas imagens de profundidade. Quando as amostras tinham uma inclinação acima de 0,05%, o *software* não fazia a montagem corretamente. O problema foi resolvido fazendo um controle dimensional das amostras que seriam tratadas, mantendo-se essa inclinação sempre abaixo dos 0,05%. Posteriormente, ainda havia uma preocupação de como seriam retiradas as inclinações residuais das amostras, ou seja, aquelas que somente (dentro do escopo desse trabalho) o microscópio confocal tinha precisão para detectar, como ilustrado pela FIGURA 23. A primeira vista, usar um plano de referência baseado na região não

⁸ *Software* em conformidade com a ISO 25178 (OLYMPUS, 2020)

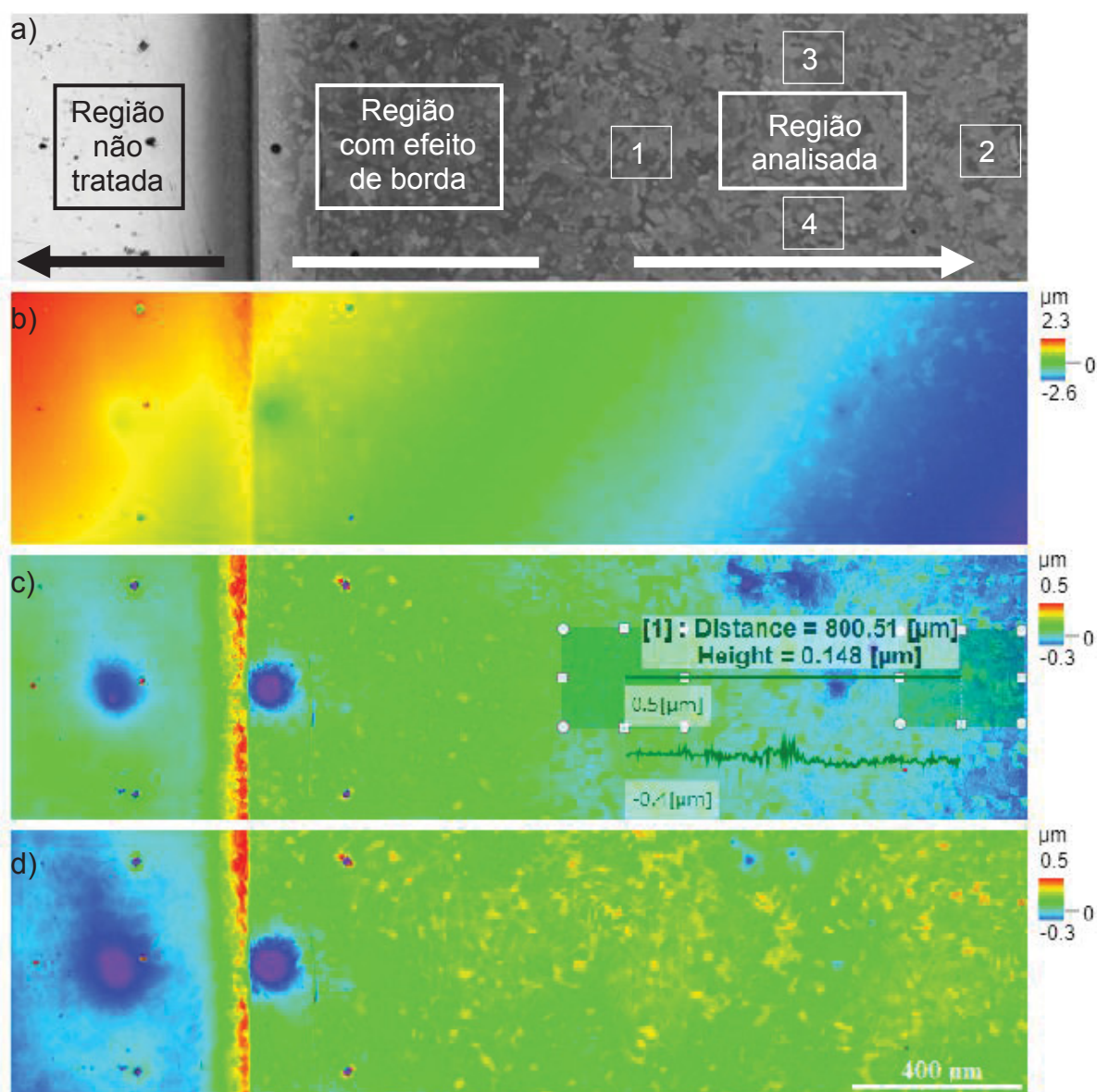
tratada para arrumar a inclinação parecia ser muito promissor. Isso foi feito e os resultados de antes e depois podem ser comparados na FIGURA 23 (b) e (c). Nota-se que à direita da FIGURA 23 (c), a topografia da amostra parece decrescer continuamente a medida que se afasta da região de efeito de borda, o que seguramente não é o caso da amostra. Esse efeito é mais acentuado quanto maior for o número de imagens usadas na montagem. Nesse sentido, para todas as análises aqui estudadas, a quantidade de imagens foi limitada em quatro, sendo suficiente para permitir a análise e comparação entre as duas regiões (tratada e não tratada) e minimizar esse problema.

Então, ao invés de se utilizar a região não tratada das amostras para correção da inclinação, foi utilizada a média aritmética dos valores de altura de quatro regiões tratadas distintas, sendo duas regiões para descobrir o valor da inclinação ao redor do eixo X (1 e 2) e duas regiões para descobrir o valor ao redor do eixo Y (3 e 4). Tais regiões estão ilustradas esquematicamente na FIGURA 23 (a), e na FIGURA 23 (c) é possível ver essas regiões demarcadas no *software* junto aos valores de altura e distância entre centros dos quadrados (1) e (2). Com esses valores em mãos e dispondo de fórmulas trigonométricas, a correção foi feita manualmente para todas as imagens de microscopia confocal dessa dissertação. A FIGURA 23 (d) mostra a imagem corrigida.

Cada captura feita pelo microscópio confocal com aumento de 200x faz a leitura de uma área de $635 \times 635 \mu\text{m}^2$, mas as imagens de topografia apresentadas no próximo capítulo possuem cerca de $635 \times 2000 \mu\text{m}^2$. Isso se deve a sobreposição de uma parte da primeira imagem com uma parte da segunda imagem no processo de *stitching*. As cores adotadas nessas imagens são artificiais representando a altura de cada ponto da imagem. Cores na tonalidade de azul ou violeta mostram locais com baixa profundidade enquanto cores laranja e vermelho representam pontos mais elevados.

Também foram feitas montagens comparando a micrografia das amostras antes e depois do tratamento de nitretação. As imagens tiradas antes do tratamento são de microscopia ótica e foram tiradas na condição de polidas, sem ataque químico para revelação da microestrutura, pois na sequência elas foram levadas ao reator de nitretação. Apesar disso, é possível distinguir com moderada clareza, as fases com tom de cinza-claro e fases cinza-escuro, γ e α , respectivamente.

FIGURA 23 - TRATAMENTOS DE IMAGENS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL



FONTE: O autor (2020).

LEGENDA: a) Regiões de interesse na amostra
 b) Imagem de altura sem tratamento de inclinação
 c) Imagem com inclinação baseada na região não tratada
 d) Imagem corrigida

3.9 FLUORESCÊNCIA E DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X, NANODUREZA E RUGOSIDADE

Para verificar a composição química das amostras foi feito o ensaio de fluorescência de raios-X em um Shimadzu EDS-800HS do aço SAF 2507 em uma amostra não nitretada que foi previamente lixada e polida.

Para caracterização das fases (estrutural), o aparelho utilizado de difratometria de raios-X foi o Shimadzu XRD-7000 utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ de comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, tensão de 40 kV e corrente de 20 mA, na configuração Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) de 30 a 80° fazendo a varredura a 2°/min. Para a análise, a intensidade dos picos ou contagem por minutos no dado ângulo 2θ foi arbitrariamente desconsiderada.

A dureza das amostras foi aferida por um ZHN Nanoindenter com carga de 2 gramas aplicada diretamente na superfície nitretada (dureza de topo). Em cada fase foram feitas a média de 10 indentações, descartando-se as duas com valores mais extremos.

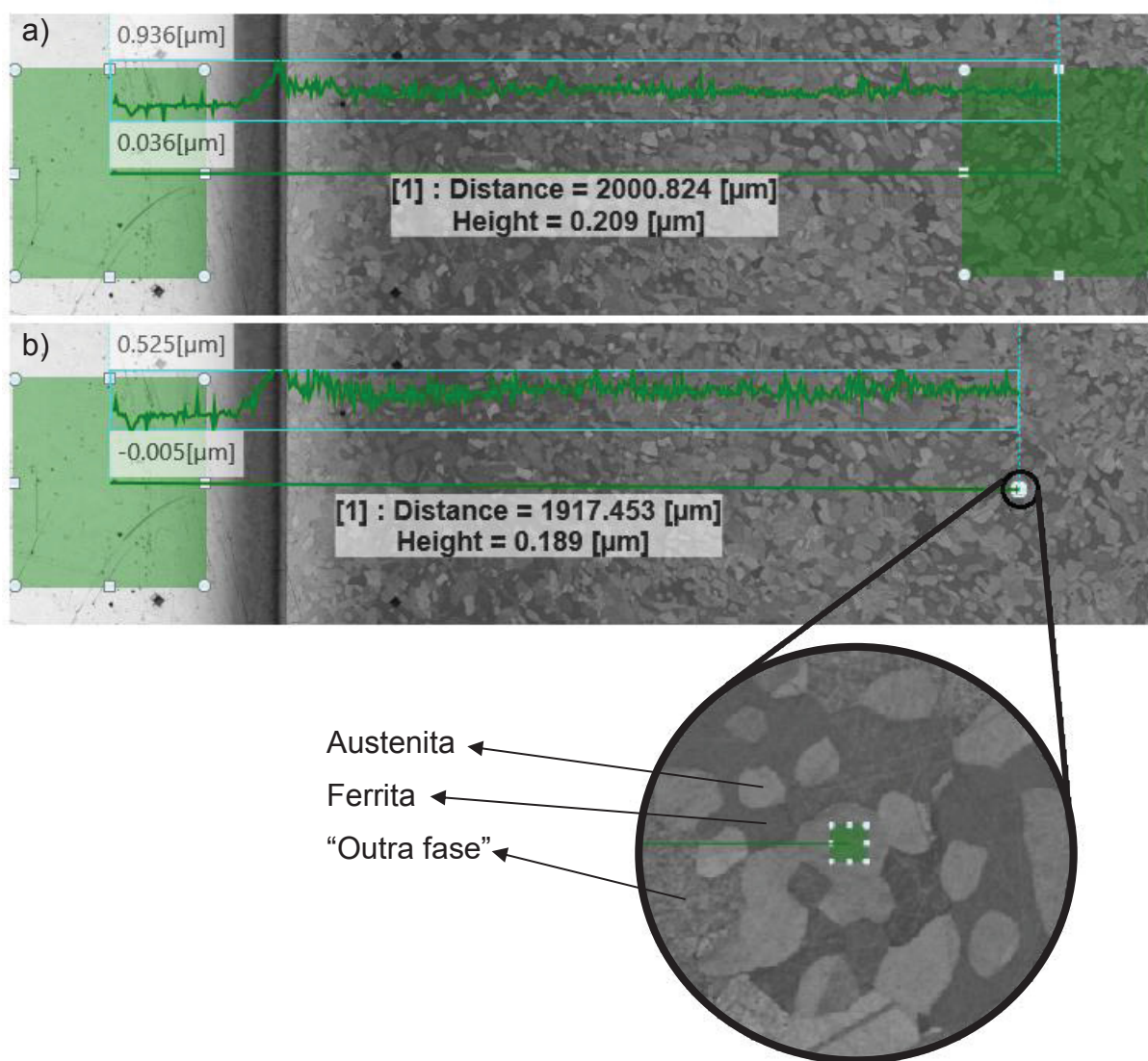
A rugosidade S_a e as alturas das amostras foram obtidas via *software* do microscópio confocal Olympus ® OLS 5000, versão 1.3.4.170, aferida a 1500 μm de distância da fronteira tratado x não tratado, de modo a evitar o efeito de borda dessa região. Um quadrado de 300x300 μm^2 foi usado na inspeção.

3.10 ALTURAS LOCAIS E GLOBAIS DA ÁREA NITRETADA

Foram coletados dois grupos de altura diferentes. O primeiro para medir a altura global da área da amostra nitretada, ou seja, a diferença de altura da região tratada considerando todas as fases ali presentes e comparando-as com a região na amostra que não passou pelo tratamento por estar coberto pela máscara. O segundo grupo de medidas foi realizado localmente ou, em outras palavras, foram medidas “fase por fase” e comparadas com a região sem tratamento na amostra. A FIGURA 24 (a) e (b) ilustra a posição e o tamanho da área para coleta das informações de altura global e local, respectivamente. Note que a área de coleta das informações da altura local (retângulo à direita) da FIGURA 24 (b) foi reduzida de modo que todas as arestas desse retângulo coubessem dentro da maioria dos domínios austeníticos e ferríticos, conforme pode ser observado pela ampliação, enquanto a área do retângulo a esquerda permaneceu do mesmo tamanho e no mesmo local para todas as medidas. Desta forma, as medidas de altura, tanto global quanto local, foram determinadas usando-se o mesmo referencial baseado na região da amostra sem tratamento.

Na ampliação da FIGURA 24 foi identificado a austenita, a ferrita e a “outra fase”, que serão discutidas adiante.

FIGURA 24 - ALTURA GLOBAL E ALTURA LOCAL



FONTE: O autor (2020).

LEGENDA: a) Altura global
b) Altura local

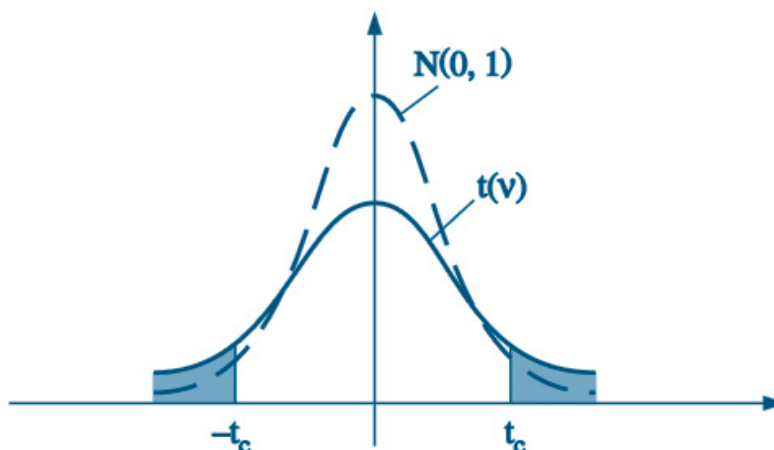
3.11 TRATAMENTO DE DADOS

3.11.1 Distribuição t de Student

A distribuição t de Student recebe esse nome devido aos trabalhos publicados por Student, pseudônimo do inglês, químico e estatístico William Sealy Gosset (MEYER, 1987). Essa distribuição de probabilidade é simétrica, tem a forma de sino e é semelhante a curva normal, contudo, possui caudas mais longas, o que permite dizer que aceita melhor valores mais extremos dentro de um conjunto amostral

(AZEVEDO, 2016). Na FIGURA 25, observe que quando a quantidade de graus de liberdade v da distribuição $t(v)$ é grande, ela se aproxima da distribuição normal $N(0,1)$. Entenda v como o tamanho da amostra menos 1.

FIGURA 25 - DISTRIBUIÇÃO NORMAL E T



FONTE: MORETTIN E BUSSAB (2010)

Em problemas onde se deseja determinar a média de uma população, cuja distribuição sabe-se que é normal, mas que o tamanho da amostra é muito menor que o tamanho da população, a distribuição t de Student aparece naturalmente. Matematicamente, calcula-se a média \bar{X} de n variáveis como na EQUAÇÃO 4. Tal média é mostrada na FIGURA 25 como a projeção no eixo das abscissas da parte mais alta da curva sino. Observe que para ambas distribuições a média é a mesma. O valor crítico t_c e $-t_c$ delimita o intervalo de confiança (IC) do conjunto amostral, enquanto o nível de confiança é a soma das duas regiões em azul, ou 1 menos o intervalo de confiança.

$$\bar{X}_n = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} \quad (4)$$

Diferente da distribuição normal que possui apenas uma curva, a distribuição t tem uma família de curvas, cada uma determinada por v . Outra semelhança com $N(0,1)$ que $t(v)$ possui está no fato da área abaixo da curva sino ser numericamente igual a probabilidade, ou seja, ela vale 100%. As famílias de curvas da distribuição t podem ser facilmente encontradas em livros de probabilidade e estatística (AZEVEDO, 2016; MARTINS, 2008; MORETTIN; BUSSAB, 2010), que tratam os

valores de t_c como uma função de $1-IC$ e v . Para o presente trabalho, foi utilizado a função $INVT(1-IC; v)$ disponível no *software* de planilha eletrônica Microsoft® Excel® cujos valores de t_c são mais precisos, com 11 dígitos significativos após o separador decimal contra os 3 dígitos das tabelas mencionadas.

Para se determinar o limite superior e inferior do intervalo de confiança adotado será usada a EQUAÇÃO 5 onde s é o desvio padrão amostral mostrado na EQUAÇÃO 6, calculado pela raiz quadrada da variância amostral s^2 da EQUAÇÃO 7.

$$IC = \bar{X} \pm t_c \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (5)$$

$$s = \sqrt{s^2} \quad (6)$$

$$s^2 = \frac{\sum_1^n X_i - \bar{X}}{n - 1} \quad (7)$$

Nessa dissertação, foram coletadas 30 amostras de altura local para cada fase estudada (“outra fase”, α e γ) nas oito amostras que compõe a série tempo e temperatura, totalizando 720 dados de altura relativa à região não nitretada da amostra. O intervalo de confiança adotado foi de 99%.

3.11.2 Curvas de tendência e ajuste matemático

A rugosidade S_a , a dureza e as alturas globais e locais terão suas evoluções plotadas em função do tempo (t) e da temperatura (T). Além disso, os pontos obtidos serão ajustados matematicamente com linhas de tendência buscando-se fitar as melhores equações quanto ao comportamento linear ou exponencial para cada caso com o auxílio do coeficiente de determinação R^2 .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

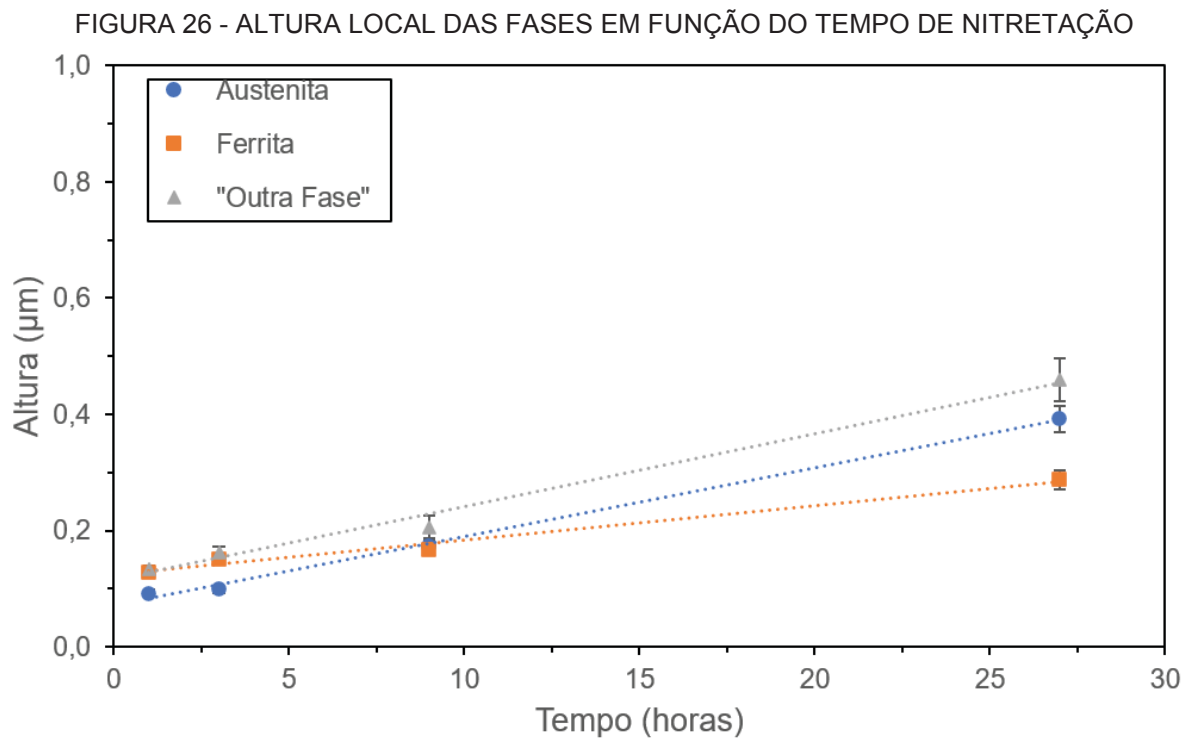
Embora já esteja claro para a comunidade científica que na nitretação a plasma de baixa temperatura de aços inoxidáveis duplex há exclusivamente a fase metaestável saturada e expandida por nitrogênio γ_N sobre o substrato, neste capítulo foi escrito várias vezes “austenita” e “ferrita” quando analisado a superfície nitretada das amostras. Sendo assim, de modo a facilitar as discussões que virão, será chamado de “austenita” e “ferrita” as fases da amostra que outrora foram essas fases.

4.1 RESULTADOS

4.1.1 Evolução da altura local das fases nitretada em função do tempo e da temperatura

Para essa dissertação, foi avaliada a altura de cada uma das fases individualmente, ou seja, a altura da α , γ e da “outra fase”. A FIGURA 26 mostra a variação da altura das fases em função do tempo de nitretação. A “outra fase” descrita nas próximas figuras se refere a uma texturização diferente que cresce em cima dos grãos de domínio α conforme foi mostrado na ampliação da FIGURA 24. Percebe-se que o crescimento dessas fases após serem nitretadas se dá de maneira desigual. Se por um lado a “outra fase” se mantém sempre mais alta para todas as condições de tratamento da série tempo, a fase austenítica a acompanha na mesma razão. Em outras palavras, olhando para as curvas de tendência linear, a γ permanece paralela a “outra fase”, porém levemente mais baixa. Outra maneira de observar isso é pela proximidade do coeficiente angular das linhas de tendência da γ e da “outra fase” descrita pelas EQUAÇÕES 8 e 10 cujos valores são 0,0118 e 0,0125, respectivamente. Por outro lado, a α possui um comportamento distinto das demais, crescendo a uma taxa menor com coeficiente angular de 0,0059 conforme descrito na EQUAÇÃO 9. Em tratamentos tão curtos como uma hora, a altura da fase α e da “outra fase” são praticamente idênticas. Entretanto, com o aumento do tempo de tratamento, fica evidente a diferença de ambas as fases. A 27 h, como exemplo, a α possui uma altura de $0,2868 \pm 0,0163 \mu\text{m}$ enquanto a “outra fase” possui altura de $0,4596 \pm 0,0377 \mu\text{m}$. Um outro fato curioso que se observa na FIGURA 26 está na comparação entre γ e α . Percebe-se que para o tratamento de uma hora, a α está visivelmente mais

elevada do que a γ , sendo $0,1296 \pm 0,0043 \mu\text{m}$ para a primeira contra $0,0930 \pm 0,0049 \mu\text{m}$ para a segunda fase. Porém, com o passar do tempo de tratamento, as elevações dessas fases com relação a zona não tratada se invertem estando a α a $0,2868 \pm 0,0163 \mu\text{m}$ e a γ a $0,3923 \pm 0,0227 \mu\text{m}$ em 27 h. O valor do R^2 para as linhas de tendências da γ , α e “outra fase” da FIGURA 26 são, 0,9965, 0,9863 e 0,9893 nessa ordem.



FONTE: O autor (2020).

$$A(t)_{austenita} = 0.0118t + 0.0704 \quad (8)$$

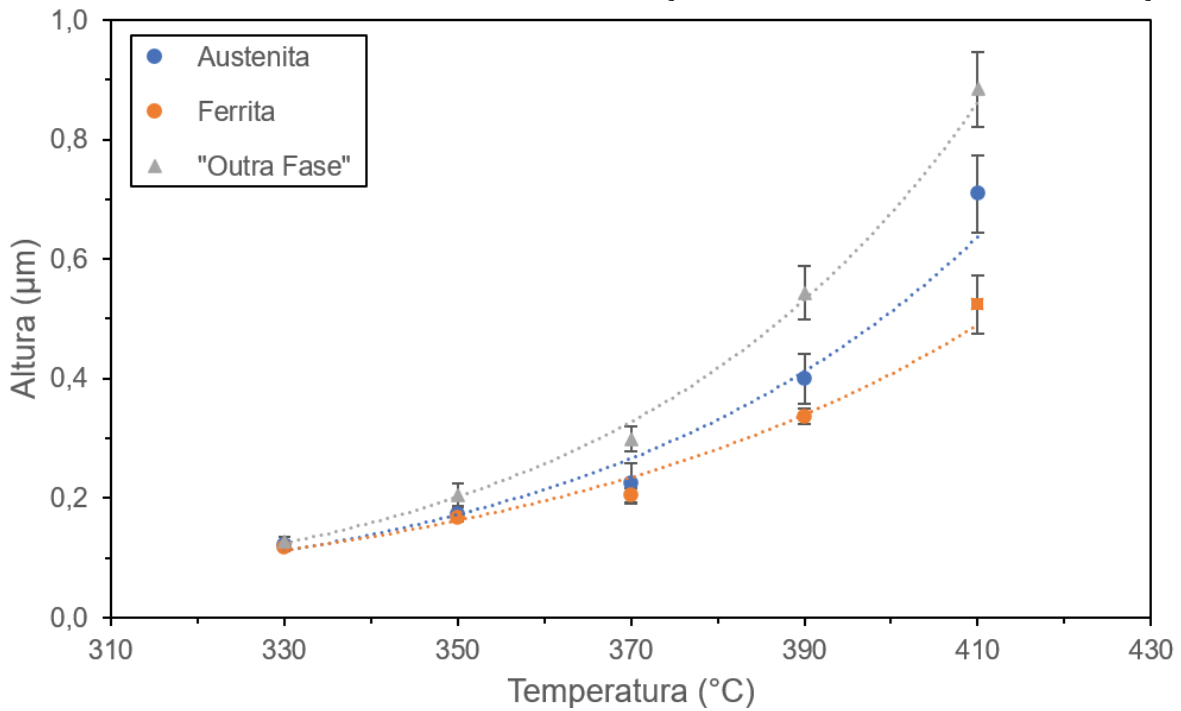
$$A(t)_{ferrita} = 0.0059t + 0.124 \quad (9)$$

$$A(t)_{\text{"outra fase"}} = 0.0125t + 0.1156 \quad (10)$$

A altura das fases locais da série de tratamentos que avalia a temperatura também foi examinada e podem ser vistas na FIGURA 27. Assim como na série tempo, também há a presença da "outra fase" que possui uma altura maior em relação as demais fases. Percebe-se que para tratamentos com temperaturas tão baixas quanto 330°C , a diferença entre as alturas das fases é bem reduzida de apenas

$0,1219 \pm 0,0082$, $0,1181 \pm 0,0070$ e $0,1280 \pm 0,0080$ μm para a γ , α e “outra fase” respectivamente. Já a 410 $^{\circ}\text{C}$ essas alturas são de $0,7087 \pm 0,0651$, $0,5240 \pm 0,0484$ e $0,8842 \pm 0,0627$ μm . Novamente foram traçadas curvas de tendência e a que melhor se adaptou ao perfil dos pontos apresentados nesse gráfico foi a exponencial, cujas funções $A(T)_{\text{austenita}}$, $A(T)_{\text{ferrita}}$ e $A(T)_{\text{“outra fase”}}$ são apresentadas nas EQUAÇÕES 11, 12 e 13 com o respectivo coeficiente de determinação R^2 para essas curvas de 0,9749, 0,9807 e 0,9954. Os resultados da altura local para as duas séries consideradas estão tabelados no APÊNDICE 3. Além disso, uma visão física desses resultados foi plotados e disponibilizados no APÊNDICE 5.

FIGURA 27 - ALTURA LOCAL DAS FASES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE NITRETAÇÃO



FONTE: O autor (2020).

$$A(T)_{\text{austenita}} = 0,0000838e^{0,02179T} \quad (11)$$

$$A(T)_{\text{ferrita}} = 0,0002582e^{0,01841T} \quad (12)$$

$$A(T)_{\text{“outra fase”}} = 0,0000425e^{0,02418T} \quad (13)$$

Da FIGURA 28 à FIGURA 33 foram analisadas montagens comparando duas micrografias, uma antes de ser feito a nitreção por plasma, figuras (a), e uma depois

desse tratamento, cujas figuras receberam a letra (b). Há ainda uma terceira imagem (c) que foram coloridas artificialmente para representar a altura de cada um dos pontos da imagem (b). Na FIGURA 28 foi apresentada a amostra tratada a 350 °C por uma hora. Dos tratamentos realizados nesse trabalho, esse foi o de menor severidade para a superfície nitretada. Percebe-se na FIGURA 28 (b) que a superfície da amostra tratada preserva os contornos de grãos originais e esse padrão também acontece para os demais tratamentos, considerando que em tratamentos mais severos como 410 °C a 9 h na FIGURA 33 ou 27 h a 350 °C na FIGURA 30 há uma dificuldade maior de reconhecer os contornos de grãos na amostra no pós-tratamento. Analisando a FIGURA 28 (b), fica evidente que existe uma mudança da texturização de alguns domínios ferríticos, apresentando um aspecto branco onde antes havia uma região escura. Esta é a “outra fase” citada anteriormente. Tais grãos também podem ser notados na FIGURA 28 (c). Foi constatado na maioria das inspeções que esses grãos apresentavam um aumento na sua altura mais expressivo que os demais. Da análise dessa imagem (FIGURA 28) também é possível perceber que alguns domínios austeníticos sofrem maclas de deformação, o que induziu um mesmo domínio a ter pelo menos dois níveis diferentes de altura. É importante notar que nem todos os grãos ferríticos apresentam esse súbito aumento de volume e nem todos os grãos austeníticos apresentam-se maclados. No entanto, quando analisada a amostra nessa condição de tratamento, o que se observa é que as regiões com tons de azul, e, portanto, mais baixos, são austeníticos, não havendo um único exemplar das outras fases nessa altura.

Conforme foi visto na FIGURA 26, próximo de 9 h de tratamento na temperatura de 350 °C, a média das alturas das fases ferríticas se aproximam da média das alturas da γ e isso pode ser visualizado na FIGURA 29. Note que, salvo por algumas maclas de γ e pela "outra fase" que cresce em cima de domínios ferríticos, a amostra no geral está no mesmo patamar, com muitas partes dos domínios de γ na mesma altura que os domínios da α , bem diferente do que aconteceu para os tratamentos de menores duração, onde era evidente as fronteiras da γ e α pela imagem colorida.

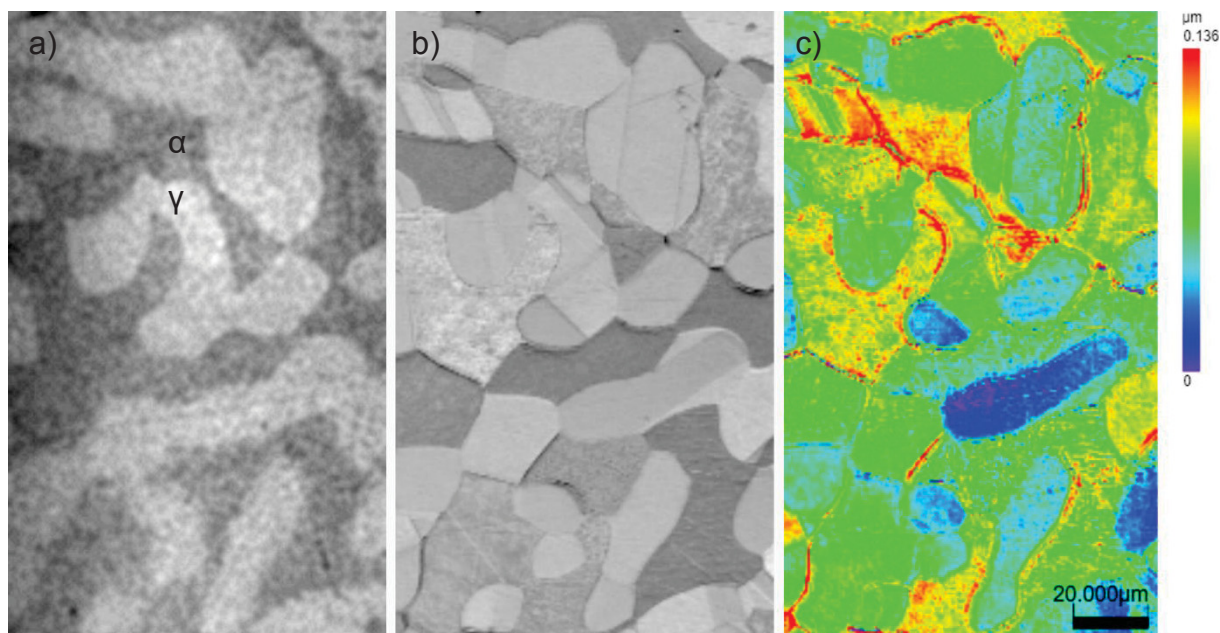
Na FIGURA 30, cuja amostra teve o tratamento mais severo dentre aqueles da série tempo, há uma mudança completa no comportamento da fase que cresce em cima dos substratos ferríticos e austeníticos. A α , com tons de azul na imagem, está visivelmente mais rebaixada que a austenita de tons verdes. Há também nessa

imagem um exemplar da "outra fase", novamente mais elevada que os demais, conforme pode ser visto na FIGURA 30 (c).

Da FIGURA 31 à FIGURA 33 são apresentadas as montagens das amostras usadas para avaliar o efeito da temperatura na topologia. Percebe-se na FIGURA 31, cuja função foi de estudar a nitretação por nove horas a 330 °C do SAF 2507 que já nessa temperatura há uma mudança na superfície nitretada, apresentando algumas maclas para a γ e algumas "outras fases" esbranquiçadas crescendo em cima de domínios ferríticos. Nesse tratamento, observa-se que, apesar de haver mudanças no patamar de alturas entre as fases, estas mudanças são relativamente pequenas, conforme se observa na escala de cores da imagem.

Para a amostra nitretada a 370 °C por 9 h representada na FIGURA 32, a topografia de superfície indica mudanças significativas, especialmente devido aos grãos de γ , sendo que alguns deles apresentam um crescimento elevado e outros estão nos níveis mais baixos dessa amostra. A 410 °C parece haver muitos grãos de textura esbranquiçada que novamente com algumas partes da γ , crescem mais do que outras.

FIGURA 28 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA TRATADA À 350 °C POR 1 h



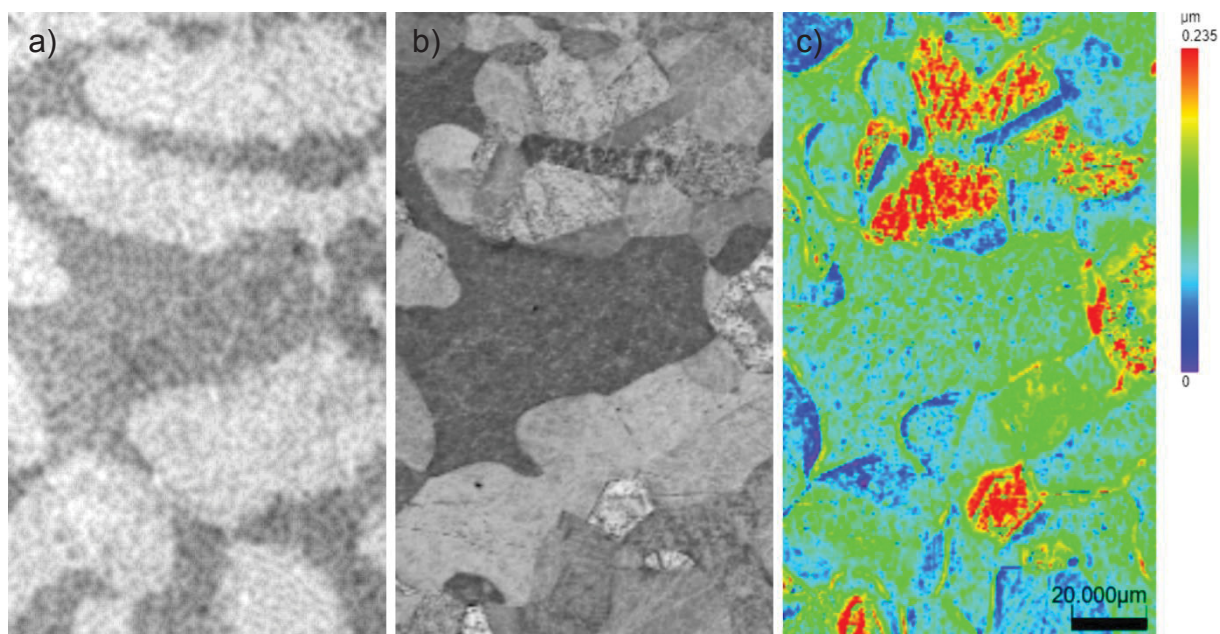
FONTE: O autor (2020).

LEGENDA: a) Antes do tratamento

b) Depois do tratamento

c) Altura das fases depois do tratamento

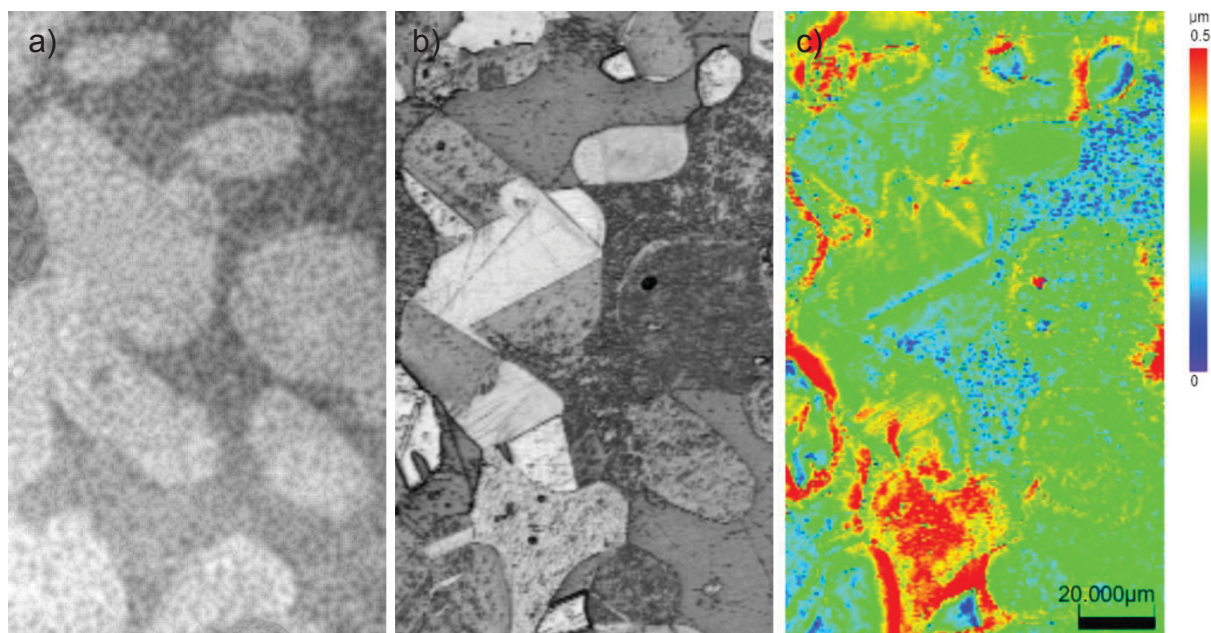
FIGURA 29 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA TRATADA À 350 °C POR 9 H



FONTE: O autor (2020).

LEGENDA: a) Antes do tratamento
b) Depois do tratamento
c) Altura das fases depois do tratamento

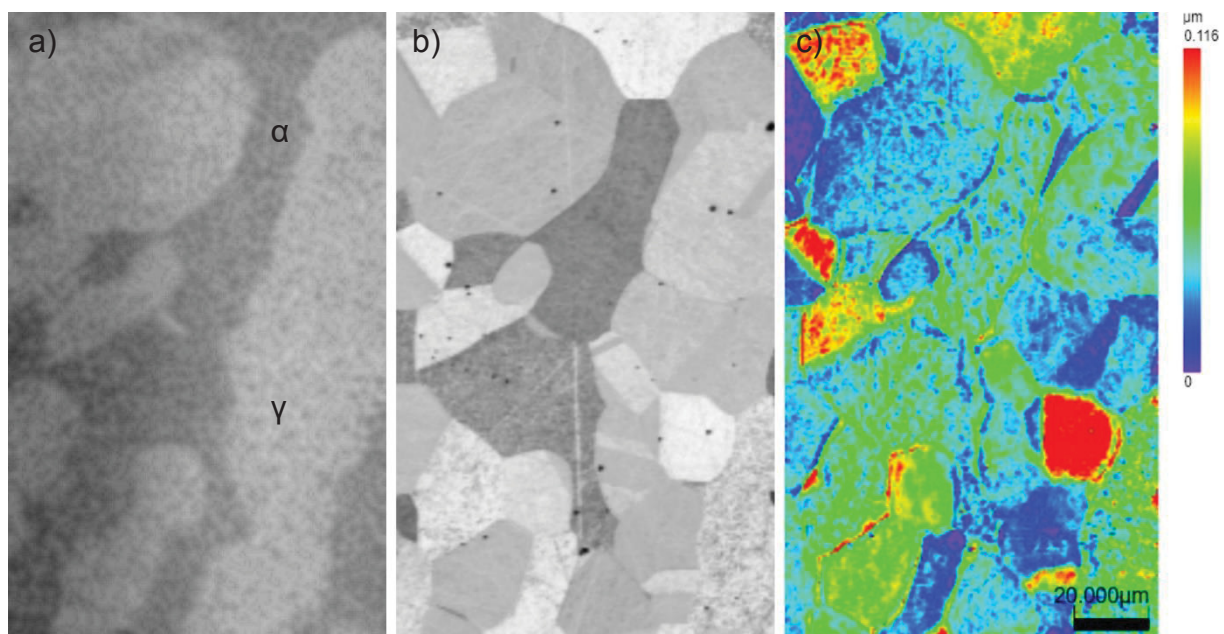
FIGURA 30 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA TRATADA À 350 °C POR 27 H



FONTE: O autor (2020).

LEGENDA: a) Antes do tratamento
b) Depois do tratamento
c) Altura das fases depois do tratamento

FIGURA 31 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA TRATADA À 330 °C POR 9 H



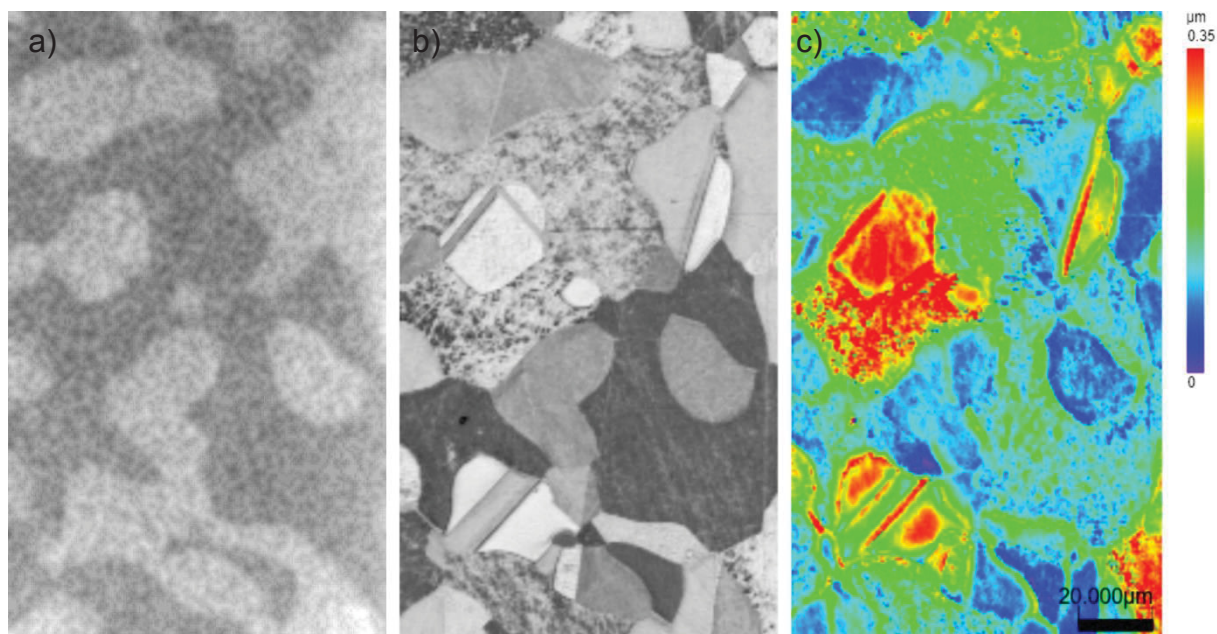
FONTE: O autor (2020).

LEGENDA: a) Antes do tratamento

b) Depois do tratamento

c) Altura das fases depois do tratamento

FIGURA 32 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA TRATADA À 370 °C POR 9 H



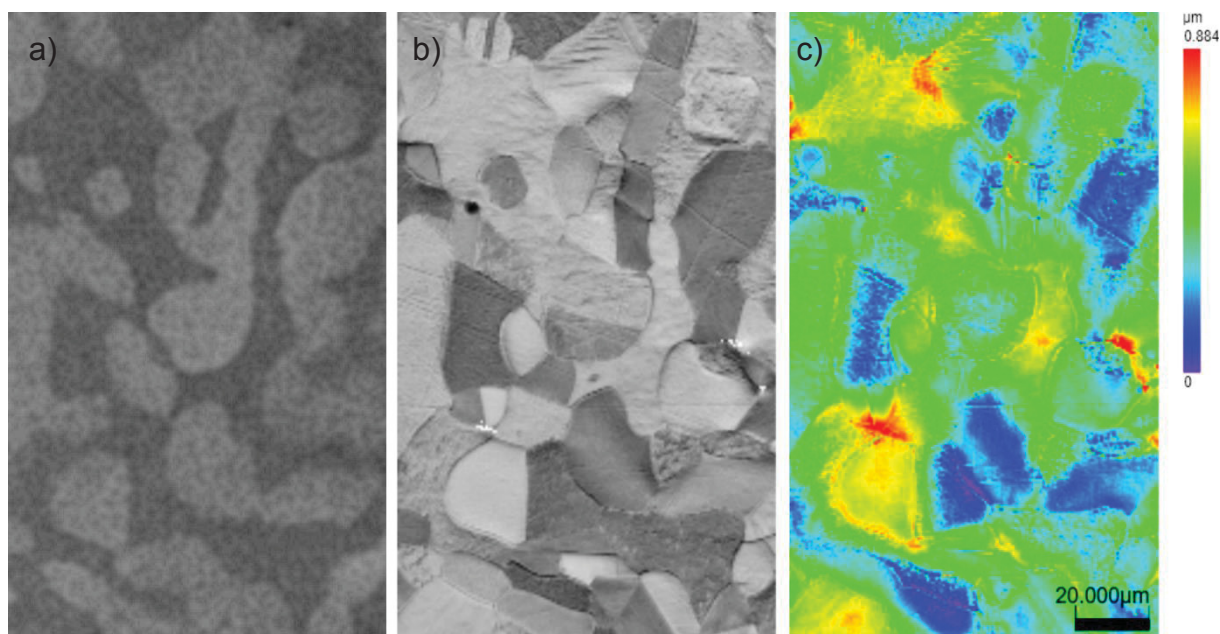
FONTE: O autor (2020).

LEGENDA: a) Antes do tratamento

b) Depois do tratamento

c) Altura das fases depois do tratamento

FIGURA 33 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA TRATADA À 410 °C POR 9 H



FONTE: O autor (2020).

LEGENDA: a) Antes do tratamento

b) Depois do tratamento

c) Altura das fases depois do tratamento

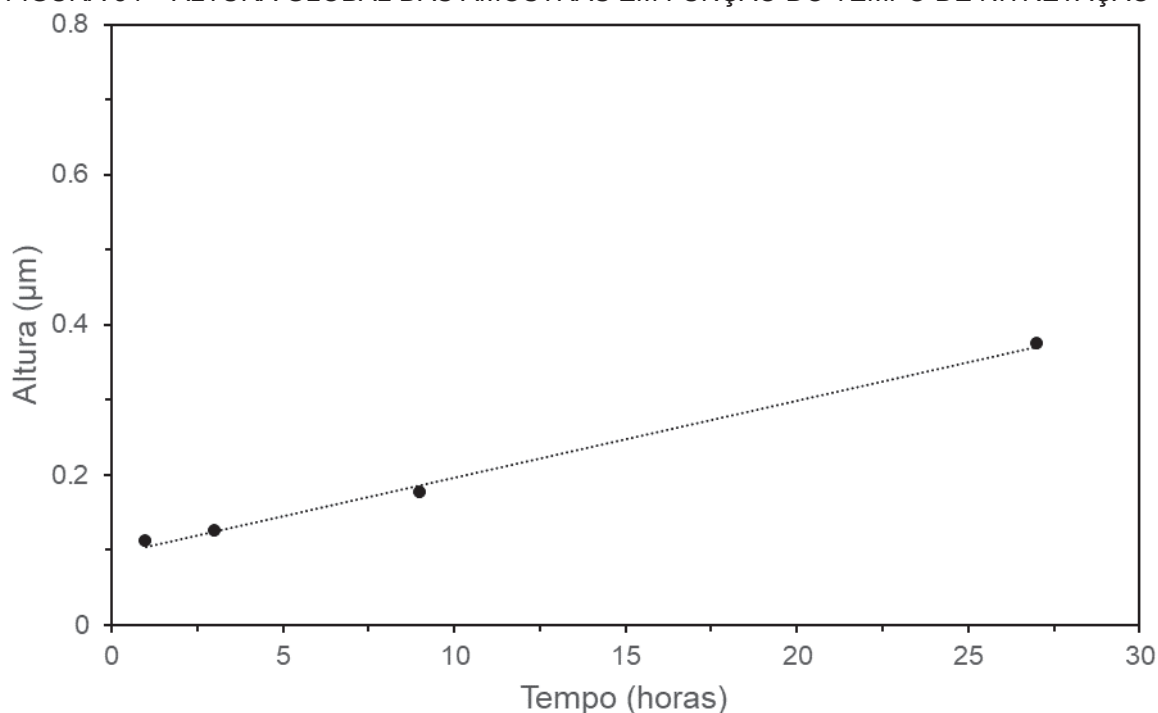
4.1.2 Evolução da altura global da área nitretada em função do tempo e da temperatura

Nas FIGURA 34 e FIGURA 35 foram plotados os resultados da altura global da área nitretada em função do tempo e da temperatura, nessa ordem. Note que para a série de tratamentos que avalia o papel do tempo, a curva de tendência linear ajustada (linha pontilhada no gráfico) descreve relativamente bem o comportamento da superfície da amostra. De fato, o R^2 para essa curva foi de 0,9960 e a EQUAÇÃO 14 mostra a altura $A(t)_{\text{global}}$ em função do tempo de nitretação. Para esses resultados, uma hora de tratamento resultou em uma diferença de altura de 0,112 μm , enquanto 3, 9 e 27 h de nitretação resultaram em 0,125, 0,176 e 0,374 μm respectivamente. Todos esses valores são positivos, o que em outras palavras significa que para todos os casos a região tratada está aumentando em relação a um referencial fixo na região não tratada.

Para a série temperatura mostrada na FIGURA 35, uma curva de tendência linear ($R^2=0,8775$) não descreve tão bem a conexão entre os pontos quanto a curva de tendência exponencial ($R^2=0,9772$) mostrada nessa figura. De maneira similar, a

altura global foi colocada em função da temperatura $A(T)_{global}$ cuja função herdada pela curva de tendência exponencial pode ser encontrada na EQUAÇÃO 15. Nesses tratamentos, foram mantidos constantes os tempos em 9 h, o que resultou numa diferença de altura em relação a zona não tratada de 0,126 μm para a amostra que permaneceu a 330 °C, enquanto a amostra tratada a 370, 390 e 410 °C teve altura registrada em 0,230, 0,412 e 0,694 μm nessa ordem.

FIGURA 34 – ALTURA GLOBAL DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE NITRETAÇÃO



FONTE: O autor (2020).

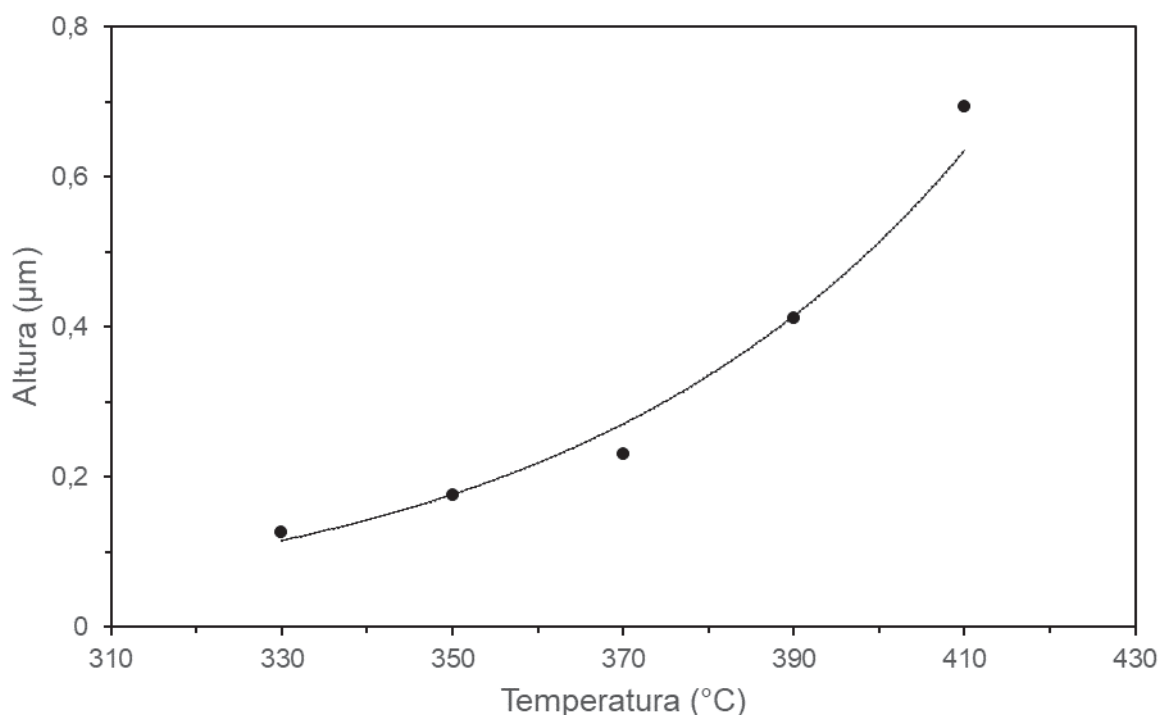
$$A(t)_{global} = 0,0102t + 0,0944 \quad (14)$$

Nas FIGURA 36 e FIGURA 37 foram feitas montagens do perfil tridimensional da altura das amostras, mostrando o crescimento da topografia da amostra com o passar do tempo e aumento da temperatura de tratamento. Na FIGURA 36 (a) e FIGURA 37 (a) foram posicionados o perfil de uma amostra não tratada. Naturalmente, pelo seu estado polido, não há incidência de nenhum acidente topográfico nessas figuras.

Na FIGURA 36 nota-se que já na primeira hora de tratamento, a superfície da amostra passa por mudanças exibindo alguns pontos de cor azul claro em meio a pontos do azul escuro. Existe também um indício de formação de um relevo mais

elevado na fronteira entre a região tratada e não tratada. Com 3 h de tratamento, as mudanças na superfície da amostra passam a ser mais evidentes. Ainda há alguns pontos na cor azul na região tratada, possivelmente onde antes havia a γ , conforme visto anteriormente. Para a condição de 9 h, há vários pontos verdes, portanto mais altos, em toda a superfície tratada, provavelmente a “outra fase” mostrando seu crescimento acelerado e algumas maclas de γ . Na FIGURA 36 (e) é apresentado o perfil da amostra tratada por 27 h a 350 °C. Há nessa amostra muitos pontos relativamente mais elevados, sendo eles a “outra fase” e a γ . Para todos os casos, fica evidente a descontinuidade na fronteira tratada e não-tratada devido ao efeito de borda dessa região.

FIGURA 35 - ALTURA GLOBAL DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE NITRETAÇÃO

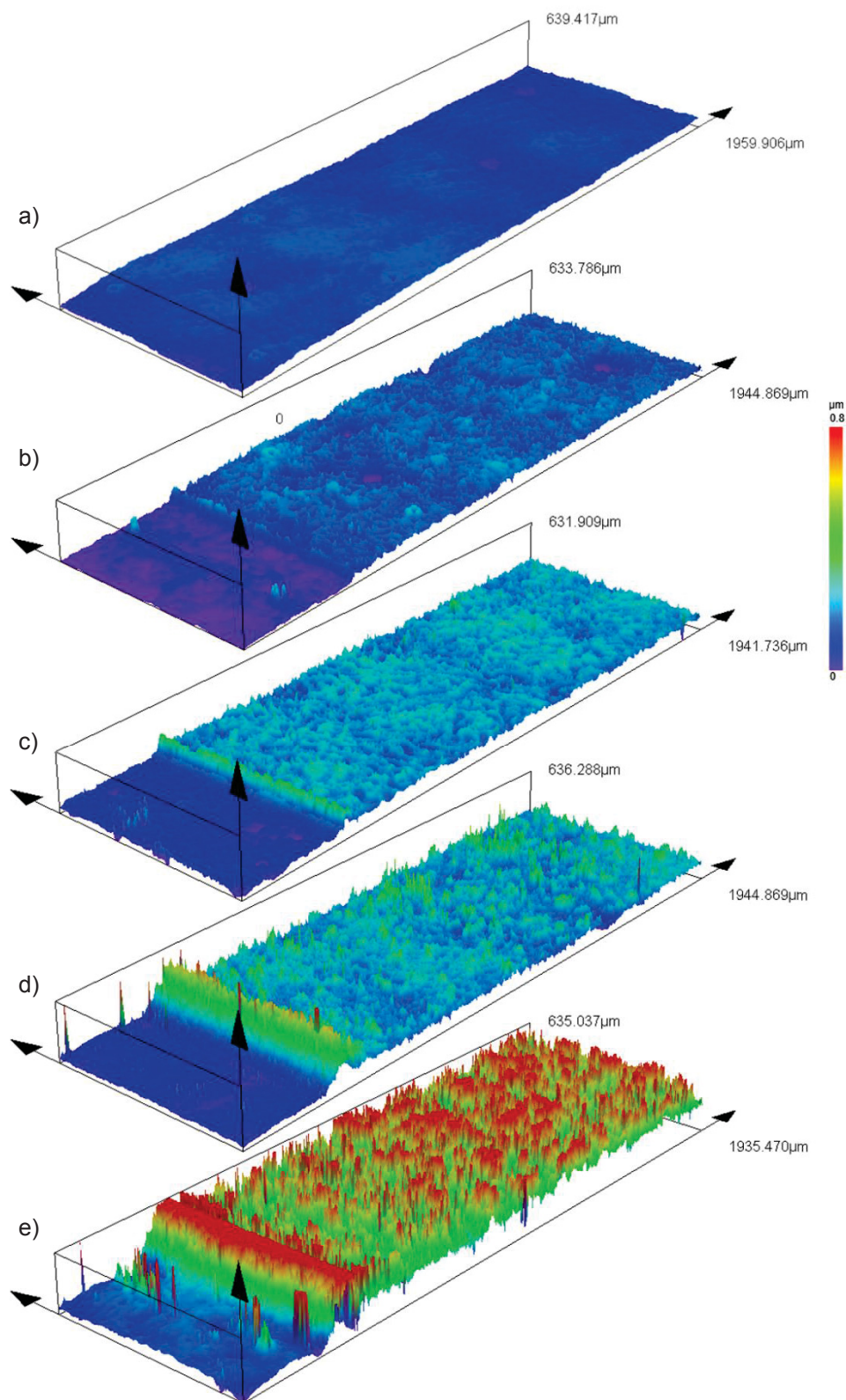


FONTE: O autor (2020).

$$A(T)_{global} = 0,0001018e^{0,0213T} \quad (15)$$

Uma análise similar pode ser feita na FIGURA 37. A 9 h em 330 °C, a superfície da amostra não apresenta variações significativas em termos de topologia na região tratada ou, em outras palavras, para a escala adotada de 0 a 1 μm, pouca ou nenhuma mudança é perceptível. A exceção se encontra na região de efeito de

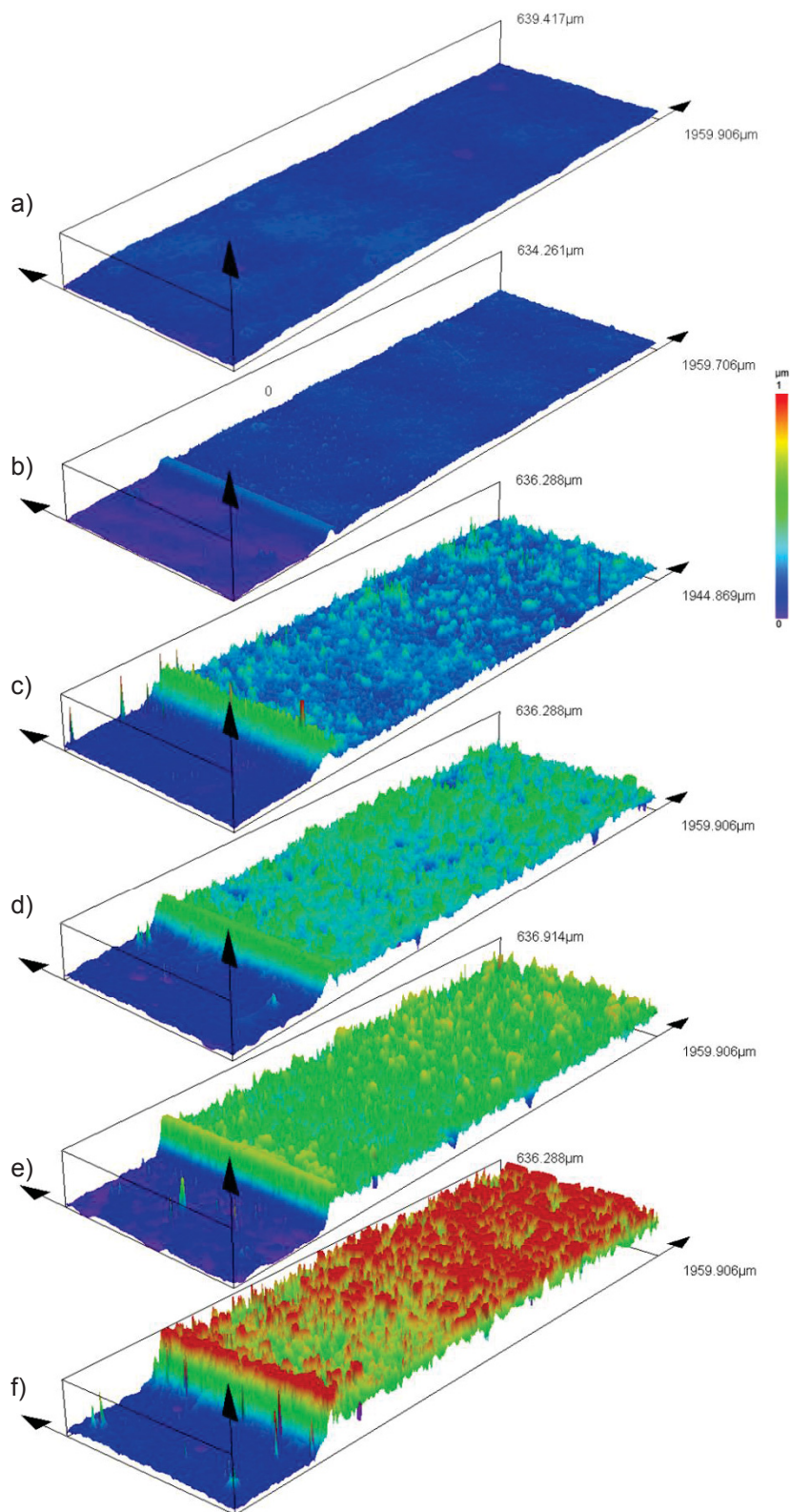
FIGURA 36 - TOPOGRAFIA DAS AMOSTRAS MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DAS FASES EM FUNÇÃO DO TEMPO DE NITRETAÇÃO



FONTE: O autor (2020).

LEGENDA: a) Sem tratamento b) 1 h
c) 3 h d) 9 h
e) 27 h

FIGURA 37 - TOPOGRAFIA DAS AMOSTRAS NITRETADAS MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DAS FASES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA



FONTE: O autor (2020).

LEGENDA: a) Sem tratamento

b) 330 °C

c) 350 °C

d) 370 °C

e) 390 °C

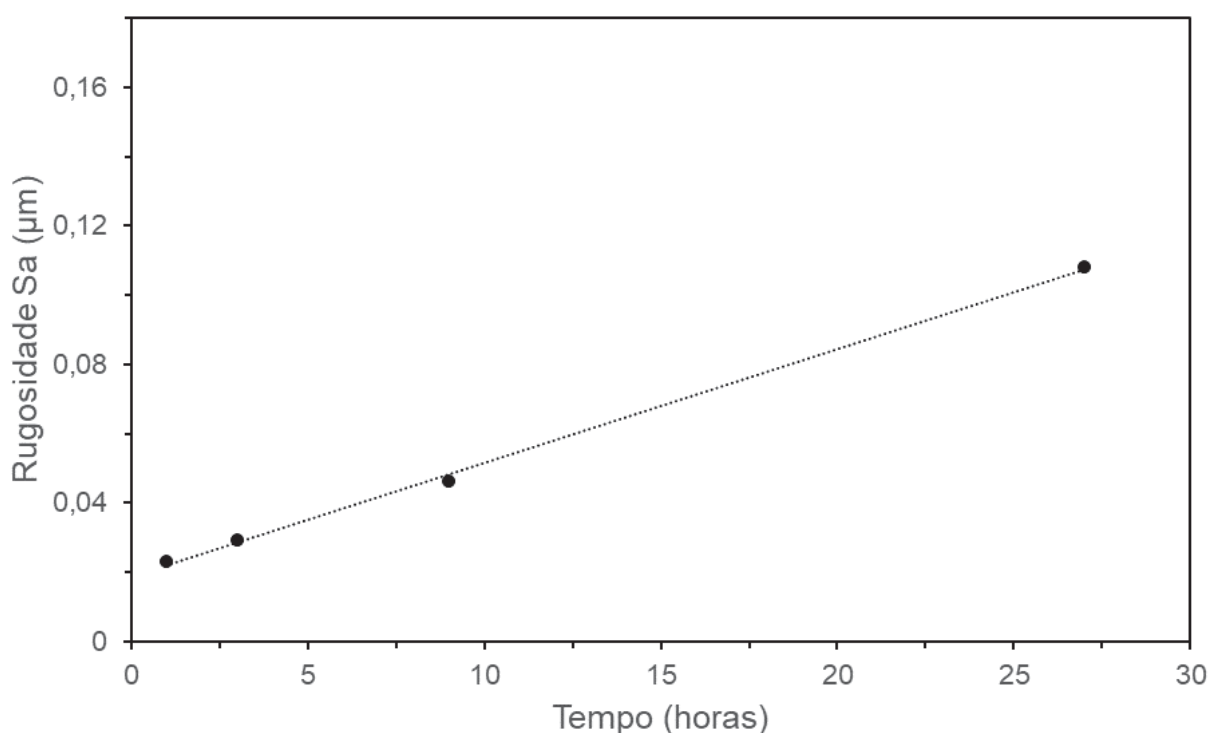
f) 410 °C

borda com um leve ressalto devido a descontinuidade do plasma. A 370 °C ainda é possível notar alguns pontos baixos em meio a parte tratada. No tratamento a 390 °C, a maior parte das fases estão mais elevadas, num patamar verde dentro da escala de cores adotadas. Há alguns pontos amarelos, possivelmente devido a "outra fase" que cresce a partir de domínios ferríticos e parte dos grãos austeníticos que sofreram maclas. A 410 °C as mudanças na superfície são significativas e a comparação de antes e depois é moderadamente prejudicada, como foi visto localmente na FIGURA 33. Percebe-se que a altura dos pontos da superfície tratada é muito superior ao tratamento de 390 °C devido ao comportamento exponencial de crescimento das fases na série temperatura.

4.1.3 Evolução da rugosidade em função do tempo e temperatura de nitretação

A FIGURA 38 mostra a rugosidade em função do tempo de tratamento. Assim como a altura, a rugosidade tem um aumento linear com o passar do tempo, como pode ser visto na linha de tendência pontilhada sobre a imagem, cuja EQUAÇÃO 16 descreve a função $Sa(t)$ com um R^2 de 0,9985.

FIGURA 38 - RUGOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO

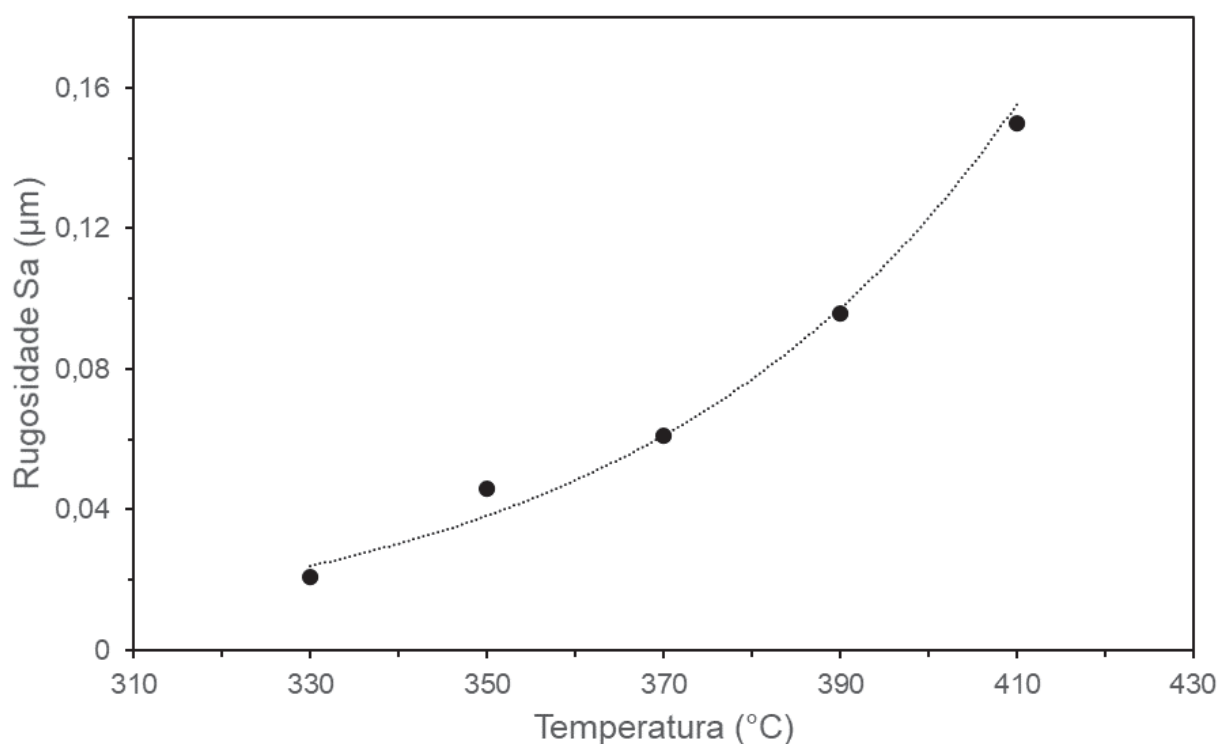


FONTE: O autor (2020).

$$Sa(t) = 0,0033t + 0,0186 \quad (16)$$

De maneira semelhante, a EQUAÇÃO 17 representa a curva de tendência exponencial da FIGURA 39, cujos pontos mostram o comportamento da rugosidade em função da temperatura de tratamento $Sa(T)$. O R^2 dessa curva é de 0,9762. Como era de se esperar, tratamentos com maiores durações e/ou maiores temperaturas, apresentam os maiores valores de rugosidade.

FIGURA 39 - RUGOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA



FONTE: O autor (2020).

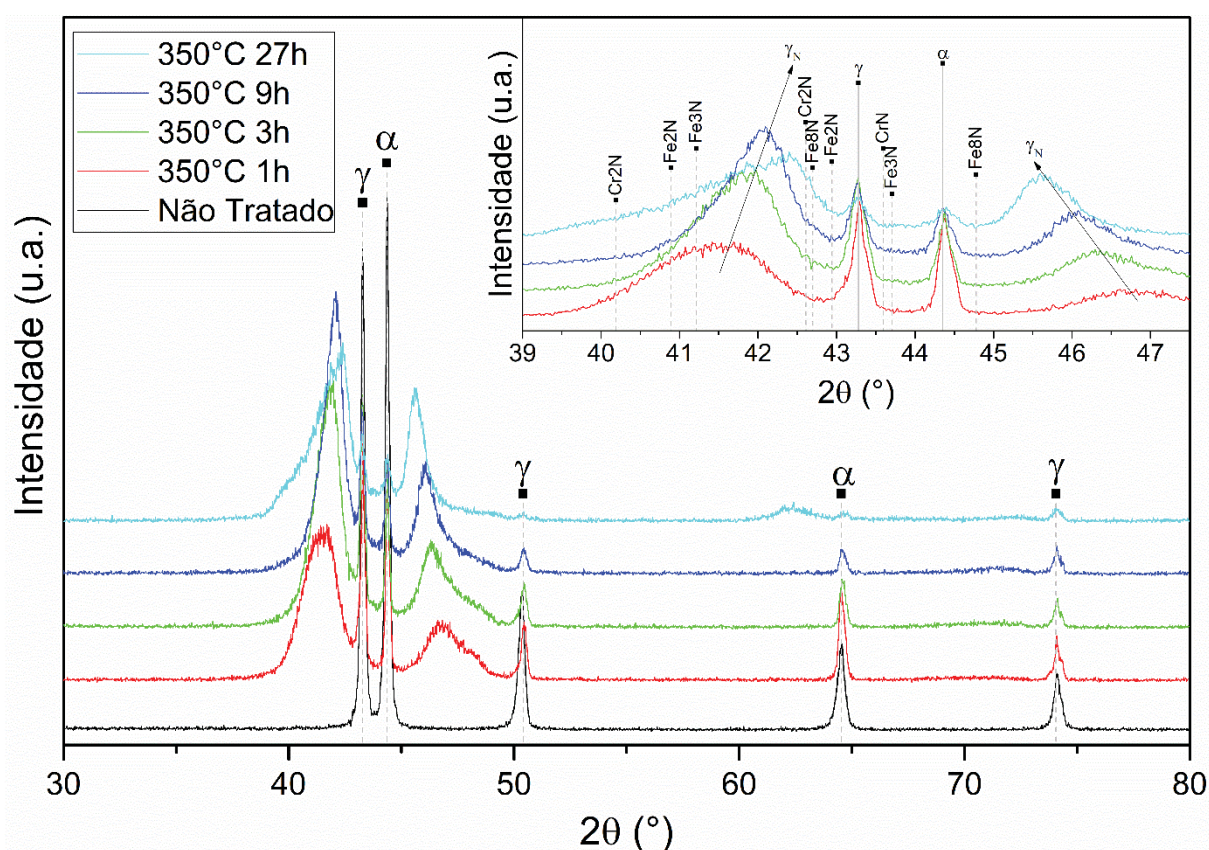
$$Sa(T) = 0,00001084e^{0,0233T} \quad (17)$$

4.1.4 Análise por difratometria de raios-x (DRX)

Nas FIGURA 40 e FIGURA 41 há os padrões de DRX das amostras nitretadas para a série tempo e temperatura, respectivamente. De modo a facilitar a localização dos picos de base, foram inseridos nessas imagens o difratograma da amostra sem tratamento. Da análise da FIGURA 40 pode-se observar um deslocamento do pico da

família de planos (200) da γ_N para a esquerda, indo de $46,85^\circ$ para a amostra tratada por uma hora para $46,33^\circ$, $46,16^\circ$ e $45,63^\circ$ para as amostras tratadas por 3, 9 e 27 h, respectivamente. Contrariamente, um outro deslocamento ocorre com a família de planos (111) da γ_N , desta vez indo para ângulos maiores na sequência $41,55^\circ$, $41,88^\circ$, $42,10^\circ$ e $42,42^\circ$, o que merece especial atenção visando-se tentar explicar esta aparente contradição, já que na literatura especializada normalmente ambos os picos da γ considerados deslocam-se para ângulos menores, à medida que a γ se expande sob ação do N, enriquecendo-a em solução sólida intersticial. Algumas hipóteses para esse comportamento serão levantadas na sequência desse texto. Como os picos de γ_N estão constantemente se movendo com o passar do tempo de tratamento, duas linhas auxiliares foram usadas na tentativa de acompanhá-los. Essas linhas podem ser vistas na ampliação da figura.

FIGURA 40 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA SÉRIE TEMPO

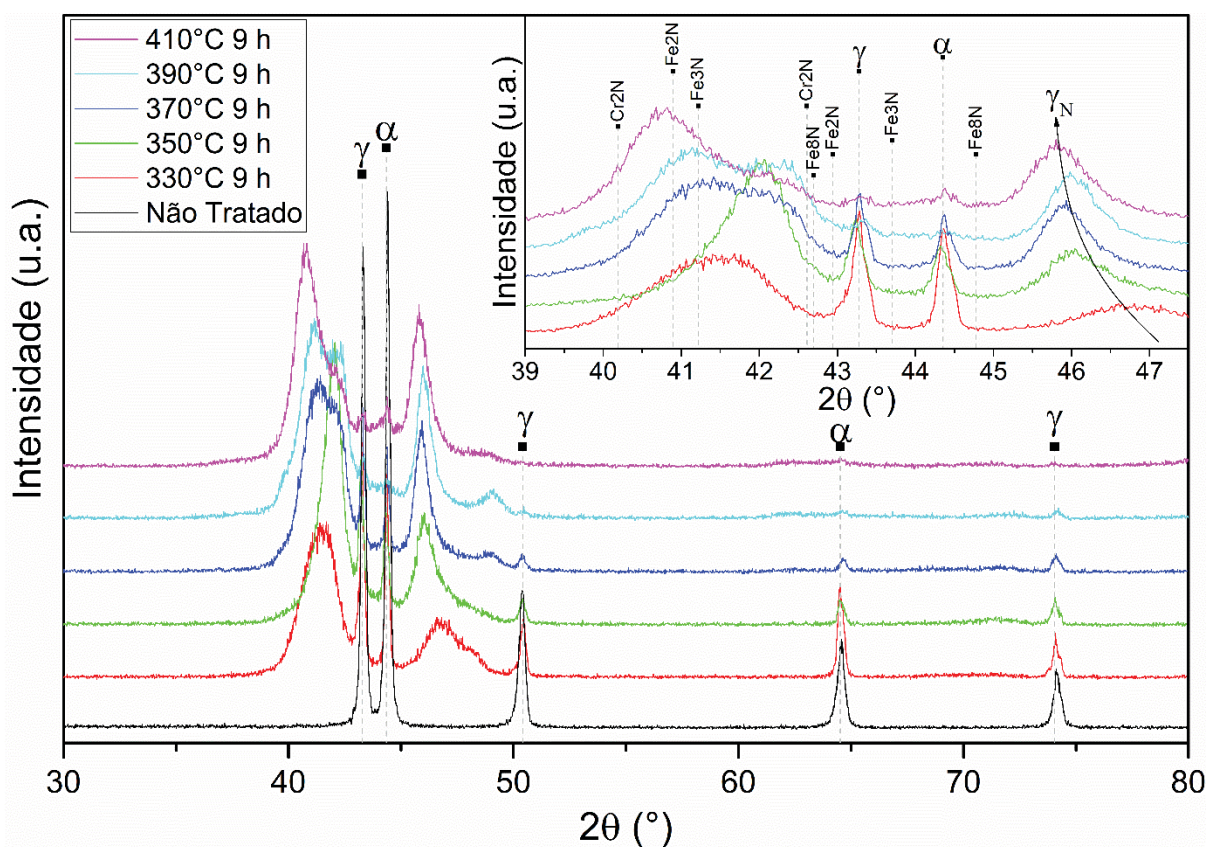


FONTE: O autor (2020).

O padrão de difratometria de raios-X para as amostras usadas na avaliação da temperatura podem ser vistas na FIGURA 41. Novamente foram colocadas linhas

pontilhadas na posição dos principais picos de nitretos que poderiam estar contidos na análise, além dos picos de base. A linha auxiliar usada para acompanhar os picos de γ_N foi colocada apenas para a família de planos (200), visto que os picos registrados da família (111), em especial dos tratamentos a 370, 390 e 410 °C por nove horas, estão numa região composta por, aparentemente, vários picos. De acordo com Christiansen, Hummelshøj e Somers (2010) os picos da γ_N tentem a ser alargados e assimétricos devido ao gradiente de concentração de N e tensões de compressão induzidas pela composição.

FIGURA 41 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA SÉRIE TEMPERATURA



FONTE: O autor (2020).

Na TABELA 6 foram colocados os ângulos 2θ e as respectivas distâncias interplanares d da γ e γ_N derivadas da lei Bragg (COWLEY, 1995) em função dos planos cristalinos (111) e (200) e das temperaturas de nitretação de 330 e 410 °C da FIGURA 41. Para essas duas temperaturas extremas na série adotada, o plano (200) parece se expandir mais na comparação com o plano (111). A 410 °C, a distância interplanar de γ_N na família (200) é 8,58% maior que o pico da γ do substrato, enquanto

na mesma temperatura para a família (111) essa distância é 5,59% maior que o pico de base. Para a amostra nitretada a 330 °C, d de γ_N da família (200) é 6,71% maior que γ do substrato, contra 3,64% do plano (111).

TABELA 6 – DISTÂNCIA INTERPLANAR DOS DIFRATOGRAMAS DA SÉRIE TEMPERATURA

Planos	2θ (γ)	d (γ)	2θ (γ_N) 330 °C	d (γ_N) 330 °C	2θ (γ_N) 410 °C	d (γ_N) 410 °C
(111)	43.28°	2.09 Å	41.63°	2.17 Å	40.75°	2.21 Å
(200)	50.41°	1.81 Å	46.81°	1.94 Å	45.82°	1.98 Å

FONTE: O autor (2020).

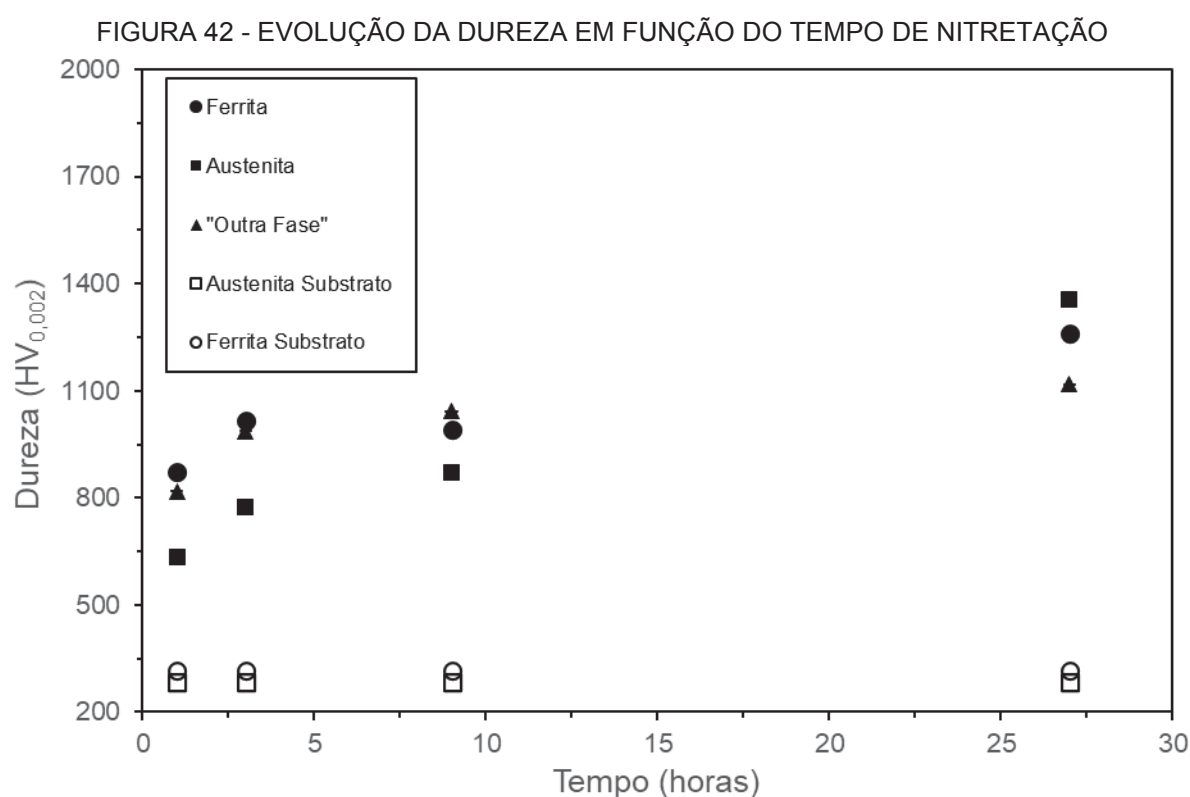
4.1.5 Determinação da dureza da superfície

A dureza de topo das superfícies tratadas e da amostra não tratada foram medidas e colocadas nas FIGURA 42 e FIGURA 43 para a série tempo e temperatura, nessa ordem. Na série tempo, fica claro que todas as condições nitretadas tem um ganho de dureza superficial. Todavia, a dureza⁹ da superfície é diferente para cada fase. Percebe-se que para uma hora de tratamento, a α que possui dureza de 316 HV passa a ter 873 HV, um aumento de 176%. Para a γ que possui dureza de 286 HV esse aumento foi de 121% registrando dureza de 633 HV. A “outra fase” que cresce em cima da α nessa condição de tratamento, registrou dureza intermediária entre a α e γ , de 818 HV. Todos os valores escritos nessa seção podem ser consultados no APÊNDICE 4, incluindo informações adicionais como DP e módulo de elasticidade E. Com três horas de nitretação, a α ainda é a fase mais dura (1018 HV), seguida da “outra fase” com 988 HV e pela γ que teve dureza de 772 HV. Note que a “outra fase” reduz a diferença de dureza com o passar do tratamento na comparação com a α , a ponto de ultrapassar a dureza dessa fase no tratamento realizado a 9 h obtendo uma dureza de 1043 HV contra 991 HV da α e 872 HV da γ . Com 27 h de tratamento a γ é a fase mais dura com 1355 HV de dureza, um aumento de 373% em relação a γ do substrato. A α vem na sequência com 1260 HV e a “outra fase” com 1117 HV.

Ao acompanhar a evolução da dureza da γ em função do tempo e compará-la com suas fases vizinhas, repare que em tratamentos mais curtos essa fase é mais mole que as demais. Estatisticamente, a 9 h o limite máximo de dureza da γ (média +

⁹ A nanodureza é dependente da rugosidade, da espessura da camada formada e do arredondamento da ponta do indentador de pirâmide Berkovich usado.

DP) já é maior que o limite mínimo da α (média – DP) – vide APÊNDICE 4. A 27 h essa fase é mais dura entre todas. A mesma tendência se seguiu na evolução da altura em função do tempo, como apresentado na FIGURA 26. Por outro lado, a α de 3 a 9 horas de tratamento parece ser insensível quanto ao aumento de dureza mantendo-se praticamente constante. Já a “outra fase” que cresce em cima de domínios ferríticos, nos tratamentos de 1, 3 e 9 h tem uma diferença média máxima de 55 HV em relação a própria ferrita. Após 27 h de tratamento, essa diferença é na média de 142 HV, estando, portanto, dentro do DP da amostra.

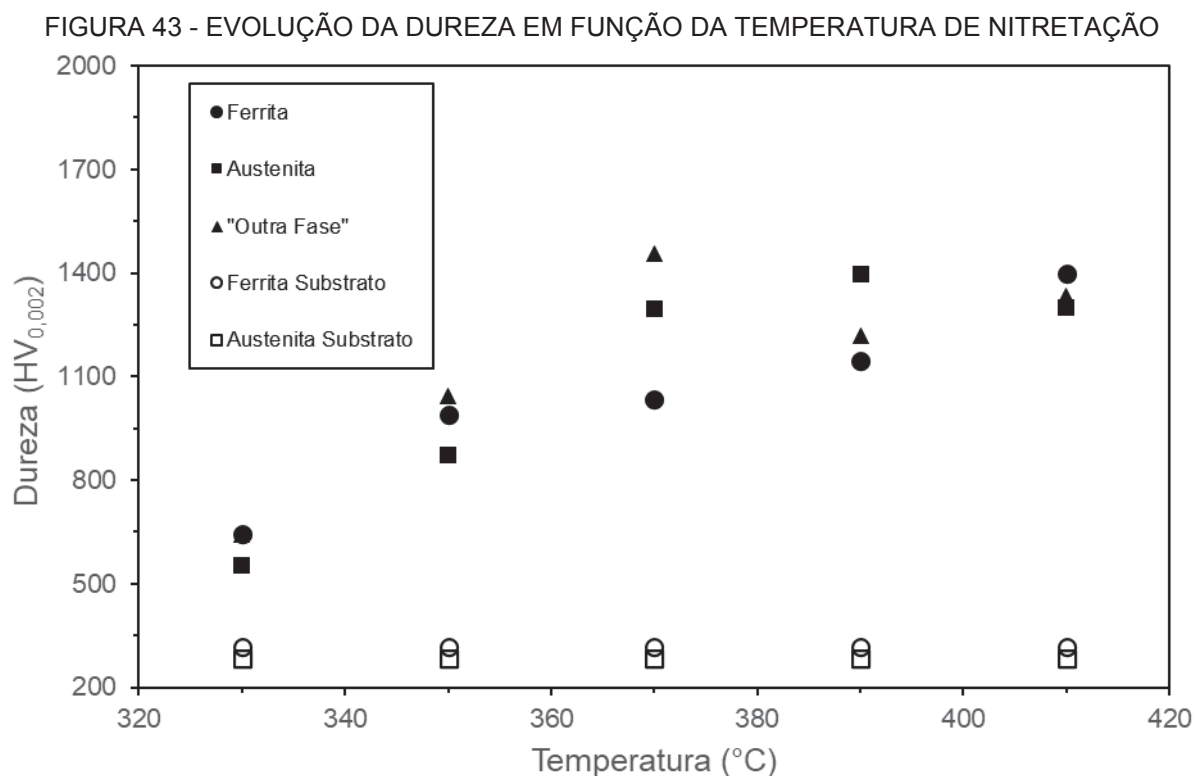


FONTE: O autor (2020).

A FIGURA 43 mostra a evolução da dureza em função da série temperatura. Para a amostra tratada a 330 °C por 9 h, repare que existe uma diferença entre a dureza da γ (553 HV) e da α (643 HV), mas ela é praticamente inexistente entre a α e a “outra fase” (642 HV). Isto é um acréscimo de 103% para a α e 93% para a γ na comparação com a dureza do substrato. Em 370 °C tem-se o maior registro de média de dureza dentre todas as séries aqui estudadas. A “outra fase” tem 1456 HV e um elevado DP chegando próximo de 300 HV. A α por sua vez tem 1033 HV e a γ 1295 HV. A 390 °C a γ e a α continuam aumentando sua dureza e na amostra nitretada a 410 °C o que se observa é que a α continua acentuando sua dureza enquanto a γ

registra uma leve queda. Nessa condição, quando comparada à dureza do substrato, a α tem 341% de aumento de dureza contra 355% da γ .

As equações baseadas em curvas de tendência que descrevem o comportamento linear ou exponencial das séries tempo e temperatura, respectivamente, não foram possíveis de se determinar para a dureza das fases.



FONTE: O autor (2020).

4.2 DISCUSSÕES

4.2.1 Evolução morfológica

Com os resultados apresentados até aqui, está claro que existe uma evolução da morfologia das fases que acontece tanto na escala do tempo, quanto para a temperatura, que pode ser observada sob uma ótica menos invasivo como a micrografia da superfície. É surpreendente que diversos trabalhos tenham como propósito o entendimento das fases expandida por N (ALPHONSA; RAJA; MUKHERJEE, 2015; CZERWIEC *et al.*, 2019; DALTON; ERNST; HEUER, 2020; NAGATSUKA; NISHIMOTO; AKAMATSU, 2010; PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013; TSCHIPTSCHIN *et al.*, 2017a), mostrando micrografias

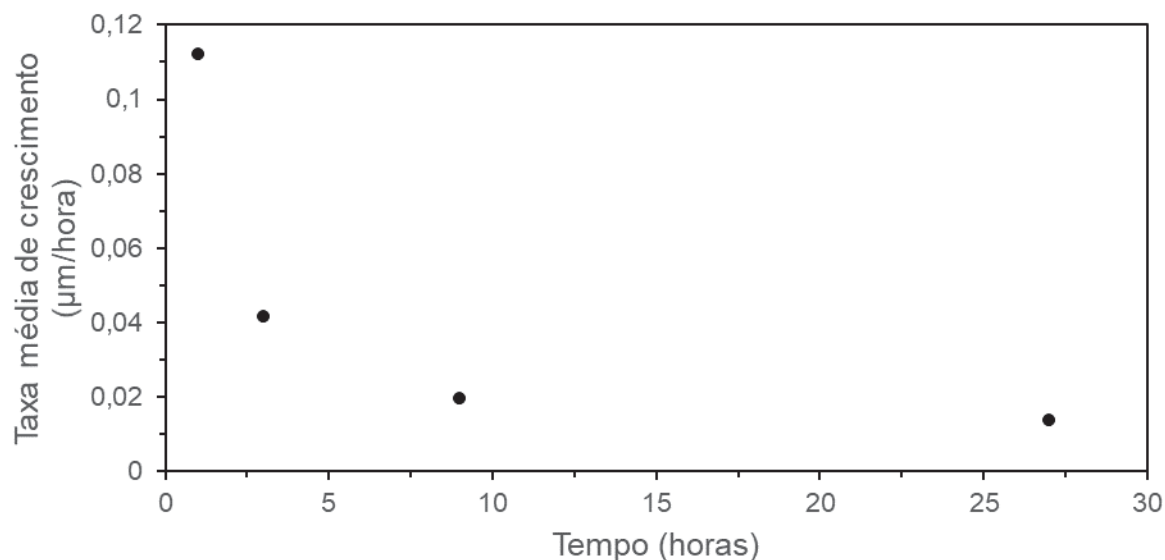
ópticas, eletrônicas e de transmissão da seção transversal de diversos aços sem apresentar uma única micrografia de topo da superfície do respectivo aço nitretado e assim tenham deixado “passar” observações como a feitas aqui sobre a “outra fase” que aparece em cima dos domínios ferríticos. O trabalho de Lima (2019) com o SAF 2507, apresentou microscopias da superfície com a “outra fase” aparecendo nitidamente para diversas outras condições de nitretação, mas esse autor não avaliou tal crescimento na superfície, optando por estudar a espessura da camada nitretada. No ANEXO 4 foi colocado micrografias eletrônicas de varredura de um trabalho ainda não publicado mostrando a topografia pós nitretação.

A análise de altura global revelou que todas as condições estudadas, tanto da série tempo, como da série temperatura, produzem um aumento de altura mesmo para as condições menos severas, como o tratamento em menor tempo (1 h) ou menor temperatura (330 °C). De fato, as expansões de fases vistas ao longo do tempo, como apresentados na FIGURA 34 obedecem a uma proporcionalidade de modo que, outros valores de altura para tempo diferentes de nitretação poderiam ser facilmente encontrado, limitada ao intervalo de 1 a 27 h. A taxa de crescimento mostrada na FIGURA 44 foi plotada usando a razão dos valores do eixo das ordenadas da FIGURA 34 e o respectivo tempo de nitretação (eixo das abscissas). Dessa forma é possível notar que a primeira hora de nitretação apresenta a maior taxa de crescimento (0,112 $\mu\text{m/h}$) dentre todas as amostras estudadas na série tempo e que essa taxa é vertiginosamente reduzida para tratamentos tão longos quanto 27 h, registrando um valor de 0,014 $\mu\text{m/h}$. Contudo, em processos difusionais avaliados com o tempo, espera-se que esse comportamento linear apareça quando feito a raiz quadrada dos eixos das abscissas da FIGURA 34, o que claramente não é o caso. Então, na análise da altura da superfície, outros efeitos além da difusão deveriam ser levados em conta, como tensões compressivas, o *sputtering*, o gradiente de concentração e outros. O gráfico da FIGURA 34 com o eixo modificado foi disponibilizado no APÊNDICE 5 para consulta.

A mesma discussão se aplica aos resultados da evolução da altura global em função da temperatura. Foi visto na FIGURA 35 que a nitretação tem um comportamento exponencial para a altura das fases com o aumento da temperatura, e assim pôde-se estimar a taxa de crescimento da altura das fases em cada faixa de temperatura para 9 h de nitretação, como apresentado na FIGURA 45. Desta forma, é possível perceber nitidamente que a temperatura de 410 °C, dentro da série estudada, é a que apresenta

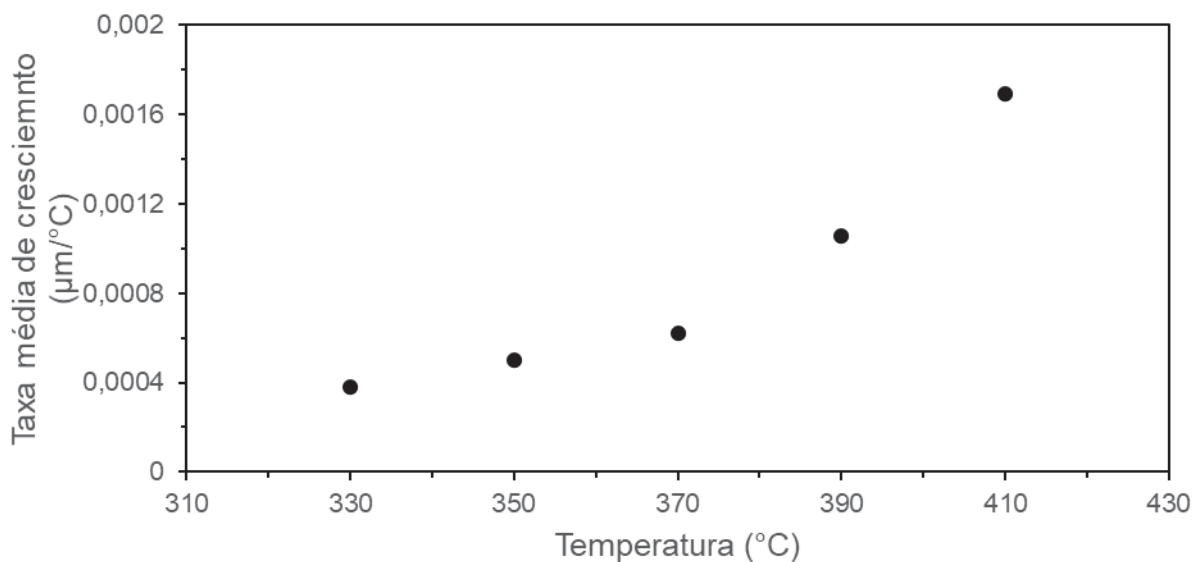
a maior taxa de crescimento de altura ($0,0017 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$), enquanto o tratamento realizado a 330°C possui a menor taxa ($0,0004 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$), como era esperado pelas leis da difusão em estado sólido¹⁰ (VLACK, 2000) quando avaliada a temperatura.

FIGURA 44 - TAXA MÉDIA DE CRESCIMENTO DA ALTURA GLOBAL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE NITRETAÇÃO A 350°C



FONTE: O autor (2020).

FIGURA 45 - TAXA MÉDIA DE CRESCIMENTO DA ALTURA GLOBAL PARA 9H DE TRATAMENTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE NITRETAÇÃO



FONTE: O autor (2020).

¹⁰ $D = D_0 \exp(-Q_d/RT)$, onde D_0 é uma constante pré-exponencial independente da temperatura (m^2/s), Q_d é a energia de ativação para a difusão (J/mol , cal/mol ou $\text{eV}/\text{átomo}$), R é a constante dos gases ($8,31 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}$) e T é a temperatura absoluta (K).

Os resultados qualitativos da altura global das amostras da série tempo e temperatura puderam ser vistos nas FIGURA 36 e FIGURA 37, respectivamente. Embora seja difícil de determinar com precisão a altura da região nitretada com as montagens dessas imagens, é evidente que em todas elas ocorrem mudanças significativas na zona tratada das amostras. Seguindo a escala de cores adoradas, percebe-se claramente que a altura da amostra cresce à medida que o tempo e/ou temperatura de tratamento aumentam, o que está de acordo com os resultados apresentados nas FIGURA 34 e FIGURA 35.

Olhando para a altura da austenita, ferrita e da “outra fase” na área nitretada, foi possível perceber que o comportamento linear e exponencial das alturas globais se repete localmente. Porém, cada fase apresenta um comportamento distinto das demais. Foi mostrado na FIGURA 26 que o coeficiente angular das linhas de tendência da γ , α e da “outra fase” são de 0,0118, 0,0059 e 0,0125. É curioso o fato do coeficiente angular da “outra fase” que cresce em cima dos domínios ferríticos ser tão próximo ao coeficiente angular da austenita. Possivelmente, trata-se de uma orientação cristalina favorecida pela difusão. Além disso, pôde-se observar também que para tratamentos curtos, como uma hora, a fase ferrítica se mantém mais elevada que a fase austenítica e que em tratamento longos, como 27 h, há uma inversão da altura das fases com a γ ficando mais elevada. Isso possivelmente está relacionado com a difusão, que na fase ferrítica é maior do que em γ e do limite de solubilidade de γ ser maior que o de α (LARISCH; BRUSKY; SPIES, 1999). Dessa forma, o N proveniente da atmosfera nitretante entraria mais rapidamente na α e por isso ela se mostra mais elevada para tratamentos de curta duração. Em contrapartida, esses mesmos grãos ferríticos ficaram saturados mais cedo devido a maior disponibilidade de N e menor limite de solubilidade. Já o fornecimento de N para os grãos austeníticos é mais lento por terem menor difusividade, porém a solubilidade é maior. Então, para tratamentos mais longos, γ se sobressai em altura em relação a α com o fornecimento de nitrogênio sendo lento, mas relativamente constante até a saturação da fase. Valores de nitrogênio na ferrita e na austenita feitos em outro trabalho (não publicado) poder ser encontrados no ANEXO 1 e no ANEXO 2 as respectivas concentrações de átomos como Fe, Cr, Mo, Mn, Ni e outros para diferentes parâmetros (tempo e temperatura) de nitreção.

O valor do tempo de tratamento para o qual ocorre a inversão das alturas, dadas pelas duas curvas de tendência da austenita e ferrita, é de aproximadamente

9 h, obtido quanto é igualado as EQUAÇÃO 8 e 9. Coincidentemente, é o mesmo valor adotado como parâmetro de tratamento nessa dissertação. Também foi possível observar na FIGURA 29 que há um nivelamento das alturas dessas fases (α e γ), salvo por algumas maclas da austenita e pela “outra fase”. Pintaude *et al.* (2019) revelaram que na nitretação por plasma do SAF 2507 e 2205 por 10 h a 380 °C a austenita está em alto-relevo em relação a ferrita, o que corrobora com os resultados aqui apresentados.

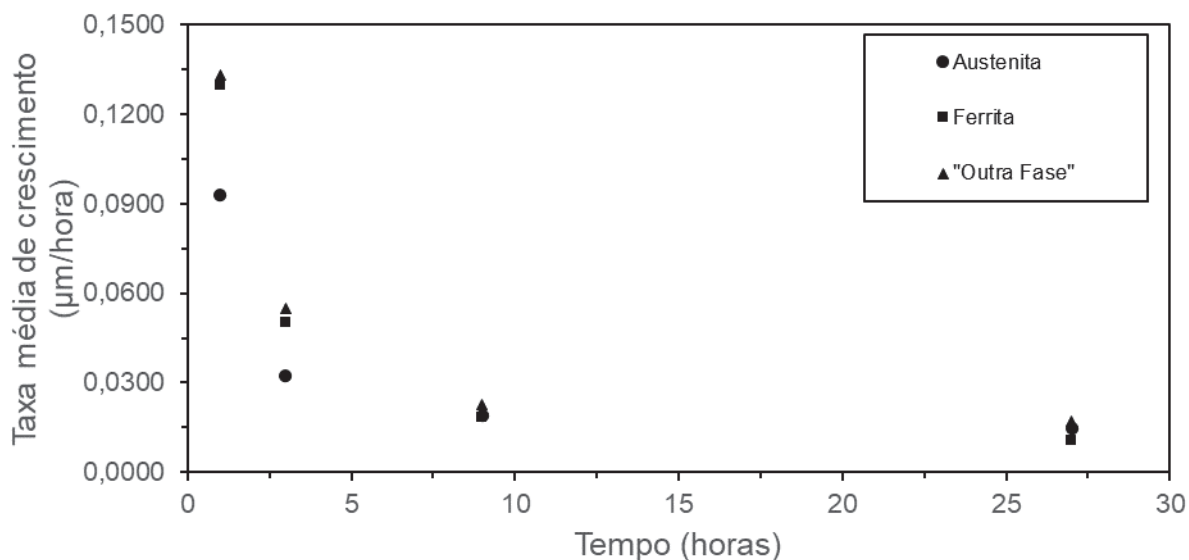
Da comparação entre as micrografias antes e depois do tratamento (apresentados da FIGURA 28 a FIGURA 33) pôde-se perceber que os contornos de grão originais das amostras sem tratamento permanecem imóveis após a nitretação, o que pode indicar que as transformações de fase de γ e α em γ_N ocorrem sem expansões de fases lateralmente (quando vistos de topo), o que concorda com a afirmação feita por Wu *et al.* (2014) de que o material nitretado pode expandir-se perpendicularmente a superfície da amostra, mas é impedido de aumentar suas dimensões dentro do plano da superfície.

Além disso, o que foi observado em todas as amostras é uma partição de alguns grãos austeníticos maclados possivelmente por deformação e alguns grãos ferríticos apresentando a “outra fase”. Na literatura, a explicação para esse comportamento diferenciado em fases semelhantes veio de Martinavičius, Abrasonis e Möller (2011) que mostraram que as orientações cristalográfica tem papel fundamental na difusividade do N, podendo variar até duas ordens de grandeza no fator pré-exponencial da equação de Arrhenius.

De forma análoga a discussão feita para a taxa de crescimento da altura global, as FIGURA 46 e FIGURA 47 apresentam a taxa média de crescimento local das fases em função do tempo e da temperatura. Está claro nesse gráfico (tempo) que na primeira hora de nitretação a taxa média de crescimento da fase austenítica é menor do que as demais, sendo registrados valores de 0,093, 0,130 e 0,133 $\mu\text{m/h}$ para γ , α e a “outra fase” respectivamente. Em contrapartida, para tratamentos de 9 ou 27 h, as taxas de crescimento se mantêm aproximadamente constantes entre as fases, sendo 0,019, 0,018 e 0,022 a $\mu\text{m/h}$ para γ , α e a “outra fase” da amostra tratada por 9 h e 0,014, 0,010 e 0,017 $\mu\text{m/h}$ para a amostra tratada por 27 h, respectivamente. A taxa média de crescimento da altura das fases em função das temperatura, revelada na FIGURA 47 mostram a natureza exponencial do crescimento de fases das FIGURA 27. É nítido que para tratamentos realizados a baixa temperatura (330 °C) a taxa de

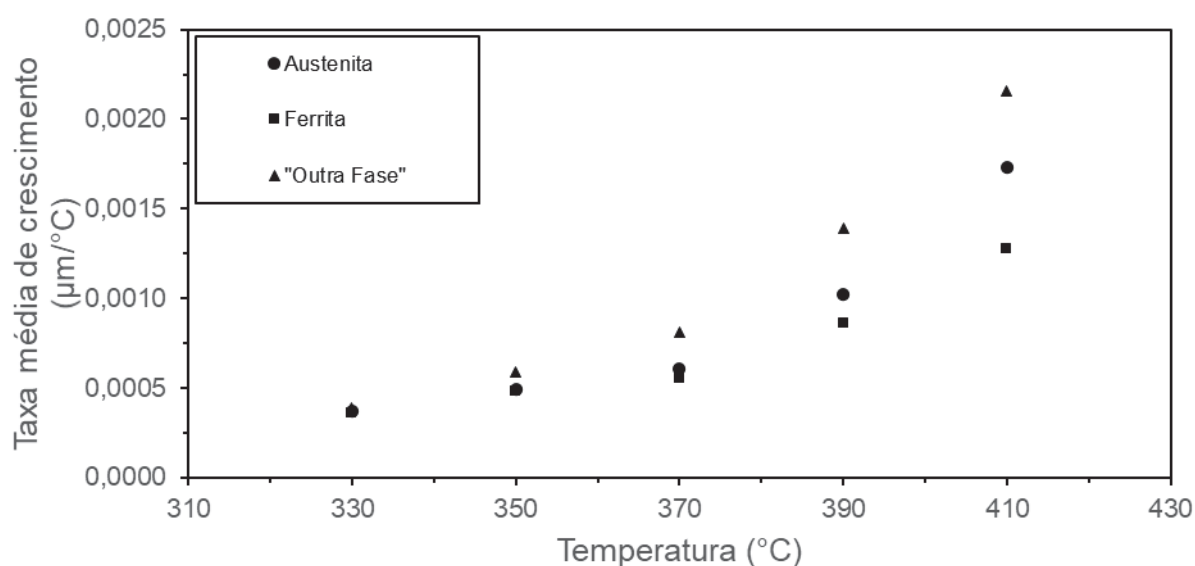
crescimento das fases não ultrapassa $0,0004 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$, enquanto os tratamentos feito a 410°C resultaram em taxas de $0,00173$, $0,00128$ e $0,00216 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ para γ , α e a “outra fase”.

FIGURA 46 - TAXAS MÉDIA DE CRESCIMENTO DA ALTURA LOCAL DAS FASES EM FUNÇÃO DO TEMPO DE NITRETAÇÃO



FONTE: O autor (2020).

FIGURA 47 - TAXAS MÉDIA DE CRESCIMENTO DA ALTURA LOCAL DAS FASES EM FUNÇÃO DO TEMPERATURA DE NITRETAÇÃO



FONTE: O autor (2020).

A rugosidade das superfícies nitretadas por plasma é fortemente dependente do teor de nitrogênio na atmosfera nitretante (ALLENSTEIN *et al.*, 2013). Embora não

tenham correlacionado com os padrões de linearidade e exponencialidade da rugosidade da série tempo e temperatura, respectivamente, Larisch, Brusky e Spies (1999) afirmaram que o aumento do tempo e da temperatura aumenta também a rugosidade em superfícies nitretadas de aços ferríticos, austeníticos e duplex e de acordo com Gravalos *et al.* (2010), tal característica superficial está associada a uma maior corrosão por pites. Com isso em mente, o tratamento realizado a 330 °C produziu uma rugosidade S_a de 0,021 μm , bem próximo do valor da amostra padrão (sem nitretação) que foi de $S_a = 0,020 \mu\text{m}$. Em contrapartida, a amostra nitretada por 410 °C, as alterações na superfície foram bem mais acentuadas, registrando valores na ordem de $S_a = 0,150 \mu\text{m}$. A amostra nitretada por 1 h a 350 °C produziu uma rugosidade de $S_a = 0,023 \mu\text{m}$, ou seja, mesmo ficando 8 h a menos na atmosfera nitretante na comparação com a amostra nitretada a 330 °C, as alterações na superfície dessas amostras foram maiores, evidenciando o efeito exponencial da temperatura de nitretação. Para a amostra tratada por 27 h a 350 °C esse valor de acabamento superficial passou a ser de $S_a = 0,108 \mu\text{m}$. Entretanto, esses valores ainda são relativamente baixos. De acordo com a NBR 8404 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) (1984) ou a ISO 1302 para indicação do estado de superfície em desenhos técnicos, as amostras tratadas nessa dissertação receberiam a classificação N4 ou menor numa escala que vai de N1 (0,025 μm) a N12 (50 μm).

4.2.2 Evolução estrutural

Na seção de resultados, foi mostrado que parece haver dois picos difratados para cada um dos planos das famílias (111) e (200) da fase austenítica expandida na série que avalia a temperatura (FIGURA 41), enquanto que na série tempo (FIGURA 40), o pico (111) de γ_N tende a ir para a direita e o (200) para a esquerda. Na sequência é apresentado uma discussão para tentar explicar tais resultados.

Nota-se que na amostra tratada por 27 h da FIGURA 40, houve um alargamento e uma redução na intensidade do pico de menor ângulo da γ_N quando comparado com o mesmo pico da amostra tratada por 9 h. Tschiptschin *et al.* (2017a) observaram que na NGAT seguida de NPBT a 400 °C por 20 h, próximo de 42,10° há o pico do plano (111) da γ_N , o que pode indicar que esse pico largo da FIGURA 40 realmente se trate de γ_N (111). A assimetria desse pico está evidentemente começando por volta de 39° e indica que há um gradiente de concentração de N na

superfície da amostra e tensões compressivas muito elevadas pela supersaturação de N na camada nitretada (CHRISTIANSEN; HUMMELSHØJ; SOMERS, 2010). Outro fator a ser considerado no difratograma da amostra tratada por 27 h são as várias inclinações¹¹ ao lado esquerdo do pico que o forma, o que pode apontar que nessa região há a presença de outras fases não originalmente pertencentes ao substrato, nem tampouco da γ expandida. Alguns picos de nitretos de Fe e de Cr se encontram nessa região do difratograma, especialmente de 40 a 43° conforme mostrado na ampliação. Todavia, na presente análise, não foi possível confirmar a presença destas fases, pois para tal confirmação, seria necessário ao menos a ocorrência de mais um ou dois outros picos para cada fase. No APÊNDICE 1 foram colocadas as cartas de difratometria consideradas para os nitretos, bem como a fórmula química, posição e intensidade dos picos. Em 62,4° um outro pico aparece na amostra nitretada por 27 h. Por não coincidir com picos de nitretos de Fe ou Cr, supõe-se que se trata de uma fase intermetálica oriunda do elevado tempo que a amostra ficou exposta ao plasma nessa temperatura. Do diagrama tempo-temperatura de precipitação apresentado por Nilsson (1992) para o SAF 2507, a única fase que poderia precipitar nessas condições é a α' rica em Cr fruto da decomposição espinoidal da α em $\alpha + \alpha'$. Contudo, estudos adicionais são necessários para se poder confirmar a premissa acima considerada.

Próximo de 48,18° há um pico na difratometria da amostra nitretada por 1 h que tem sua intensidade reduzida para tratamentos de maiores duração. Lima (2019) observou esse mesmo pico numa amostra do SAF 2507 nitretada por 2 h a 350 °C e supôs que se trata de um pico secundário da γ expandida.

Não foram encontradas evidências de precipitação de nitretos em nenhuma condição estudada. Se for assumido que nenhum desses picos pertence a nitretos, restaria ainda saber a que fase esses picos pertencem.

A primeira hipótese seria que o distanciamento de alguns planos cristalinos austeníticos está sofrendo expansão na sua rede cristalina, enquanto outros passariam por estreitamento e isso pode ser visto quando analisada a evolução das fases com o aumento da temperatura. Nota-se que parece haver uma tendência dos picos em 48,24, 48,55, 48,93, 49,00 e 49,10° para os tratamentos feitos em 330, 350,

¹¹ No DRX da amostra tratada a 350 °C por 27 h, especificamente entre 39 e 42,4° em 2θ , parece haver mais de um pico/halo nessa região, fato que pode ser observado por súbitas mudanças de inclinação na curvatura que forma o lado esquerdo do pico γ_N (111).

370, 390 e 410 °C em se deslocar para a direita, como o que foi observado para os tratamentos de 1, 3, 9 e 27 h para a família de planos (111) da austenita expandida, o que pode ser uma evidência para a contração do parâmetro de rede. Na outra mão, os picos registrados a 46,77, 46,07, 46,00, 45,95 e 45,82° na ordem crescente de temperatura indicam a expansão de alguns planos austeníticos, o que também foi observado para o plano (111), com exceção da amostra tratada a 350 °C.

Há ainda uma segunda observação a ser feita com base na análise desses picos da FIGURA 41. Os picos de γ_N dos planos (111) e (200) que tendem a ir para a esquerda são mais elevados que aqueles que tendem a ir para a direita, o que indica que há mais planos cristalinos austeníticos sendo expandidos.

Em nitretações realizadas por 4 h nas temperaturas de 300, 350, 400 e 450 °C, Lima (2019) observou um comportamento semelhante aos relatados aqui, quanto aos picos de γ_N (111) se deslocando para ângulos menores e nos tratamentos realizados a 350 °C por 2, 4 e 8 h, os mesmos picos se deslocam para a direita (ângulos maiores). Nos difratogramas das amostras nitretadas por 300 e 350 °C desse autor, parece haver picos de menor intensidade de γ_N (111) se deslocando para a direita, como o relatado nessa dissertação. Nagatsuka, Nishimoto e Akamatsu (2010) apresentaram o difratograma das amostras do aço inoxidável duplex UNS 32506 nitretadas a 400 e 500 °C por 5 h onde também há a presença de dois picos para cada plano difratado.

Uma outra possibilidade para a ocorrência de dois picos para cada plano difratado seria a subdivisão da camada de γ expandida em duas outras similares da mesma fase, porém com diferentes teores de N em ambas as subcamadas como mostrado inicialmente por Zhang e Bell (1985). Surpreendentemente, da análise de outro trabalho ainda sem publicação na data de escrita dessa dissertação (vide FIGURA A8 do ANEXO 3), no qual foram feitos DRX rasantes de uma amostra nitretada a 380 °C por 9 h, é evidente que para maiores ângulos de incidência rasantes há mais picos difratados, com esses mesmo picos sumindo para ângulos de incidência menores¹².

A segunda hipótese deriva das observações de Martinavičius, Abrasonis e Möller (2011) sobre orientações cristalinas preferenciais para a entrada de N, o que

¹² Menores ângulos rasantes de DRX fornecem mais informações sobre as camadas superficiais da amostra.

parece ser o caso nessa dissertação. Como foi visto na TABELA 6, a família de planos (200) da γ_N se expandiu mais em relação a família (111) tanto a 330 °C quanto em 410 °C, o que está de acordo com Xiaolei *et al.* (2005) e Wu *et al.* (2014) para amostras nitretadas do aço inoxidável austenítico AISI 304 e 316L, respectivamente. Explorando essa ótica, é de se esperar que tais orientações ficassem saturadas de N mais cedo e começariam a formar *clusters* de Cr e N de ordem nanométrica, sem precipitar nitretos de Cr como discutido por Xiaolei *et al.* (2005). A matriz ao redor desses *clusters* naturalmente ficaria pobre em Cr e N e se transformaria em α . Nilsson (1992) mostrou que na TTT do AID 2507 próximo de 9 h de tratamento tem o “c” da curva de transformação da α em $\alpha + \alpha'$ rica em Cr. Contudo, a temperatura de transformação assumida nesse diagrama está próxima de 450 °C a 9 h e 420 °C para 27 h, diferente das condições aqui estudadas. O que deve estar acontecendo é que a reatividade elevada do plasma baixe a temperatura de transformação, além de mudar a composição química da amostra. Isso pode ser visto nos difratogramas da FIGURA 41 das amostras nitretadas a 370, 390 e 410 °C próximos de 42,10° no pico ali formado. Esses picos são assumidos como os picos da α oriunda dessa transformação e os picos a esquerda desse ângulo são assumidos como sendo da γ expandida. Veja que em 62,4° há um pico largo (amorfo) ao lado do pico de base da α , aparecendo somente para essas amostras. Dalton, Ernst e Heuer (2020) analisaram imagens de MET do AID 2205 nitretado a gás em baixa temperatura (325 °C – 400 °C por 20 h) e observaram que a α supersaturada de N não apresenta contraste de difração, semelhante ao que acontece com estruturas amorfas. Esses grãos ferríticos tem alta concentração de defeitos cristalinos e exibem decomposição espinoidal da α em domínios cristalinos ricos em Fe e em domínios amorfos ricos em Cr numa escala nanométrica. Czerwicz *et al.* (2019) que estudaram o recozimento a 400 °C de uma amostra de AISI 316L nitretada a baixa temperatura (410 °C por 4 h) relataram que após 2 h de permanência isotérmica na temperatura de recozimento, um pico atribuído a uma estrutura CCC está presente no difratograma, justamente quando $\gamma_N(200)$ desaparece. Tschiptschin *et al.* (2017a) fizeram uma análise EBSD no aço inoxidável duplex UNS 31803 nitretado por plasma a 400 °C por 20 h e constataram que sob os grãos de γ há uma única fase expandida CFC e sob grãos de α existem pelo menos duas fases, uma CCC e outra que os autores não identificaram, mas possui a mesma estrutura de uma célula CFC. Outra evidência para tal afirmação está nas amostras tratadas por 330 e 350 °C. Note que ambas possuem apenas um

pico difratado em 41,6 e 42,10° respectivamente, referente a γ_N , pois supõe-se que a essas temperaturas e tempo de tratamento não se atinge o “c” da transformação em $\alpha' + \alpha$ citado por Nilsson (1992). Sasidhar e Meka (2019) mostraram com simulações em *softwares* termodinâmicos que a quantidade mínima de N necessário para gerar a decomposição espinoidal é muito menor do que o limite de solubilidade máxima de N na fase em paraequilíbrio¹³, o que significa que tal decomposição se dá no curso da nitretação, antes da supersaturação por N.

O aumento da temperatura eleva também a dureza das amostras, porém não proporcionalmente como ocorreu com a altura da série tempo ou exponencialmente na série temperatura, possivelmente devido a essa propriedade mecânica ser sensível a precipitação de fases intermetálicas, como discutido anteriormente. Além disso, com os resultados apresentados é possível solucionar um impasse relacionado a dureza da camada de γ_N . Alguns autores como Alphonsa, Raja, Mukherjee (2015), Lima (2019) e Núñez de la Rosa *et al.* (2020) afirmam que a fase nitretada de substrato ferrítico é mais dura que a austenita. Contradizendo-os, outros autores relatam que a fase de substrato austenítico é a fase que tem maior dureza após a nitretação (PINTAUDE *et al.*, 2019). Todavia, com os resultados apresentados na FIGURA 42 a respeito da dureza em cada fase em função do tempo, foi possível perceber que em tratamentos de curta duração, como nos de 1, 3 e 9 h, a camada nitretada que cresce em domínios ferríticos é a mais dura dentre as estudadas, ao passo que para tratamentos de maior duração, a camada mais dura é a de substrato austenítico. Então, a avaliação da dureza da camada pós-nitretação precisa estar obrigatoriamente atrelada com o tempo de nitretação e com o tipo de nitretação. De fato, ao analisar o tempo de nitretação das amostras de Alphonsa, Raja, Mukherjee (2015) e Lima (2019) percebe-se que ambos fazem nitretação com tempo máximo de 8 h, ao passo que Pintaude *et al.* (2019) nitreta por períodos de 10 h. Porém, a única diferença nos parâmetros de nitretação dos trabalhos de Pintaude *et al.* (2019) e Núñez de la Rosa *et al.* (2020) é que o primeiro usa nitretação por plasma com tela ativa e o segundo autor faz nitretação usando plasma de corrente contínua pulsada.

¹³ Condição termodinâmica na qual um equilíbrio metaestável impede a mobilização de átomos substitucionais, ao passo que há difusão de átomos intersticiais.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho chegou-se às seguintes conclusões:

- A técnica de análise de imagem aqui desenvolvida teve sucesso na caracterização da evolução morfológica e estrutural das fases α e γ na superfície NPBT do aço duplex estudado;
- Pode-se afirmar que a altura global da região nitretada cresceu linearmente de 0,112 μm para 0,374 μm , para os tempos de nitretação variando entre 1 e 27 horas, nas amostras tratadas na temperatura fixa em 350 °C, respectivamente, e cresceu exponencialmente de 0,126 μm para 0,694 μm para as amostras nitretadas entre 330 °C e 410 °C, para o tempo fixo em 9 horas, nessa ordem;
- Da análise "grão a grão" (altura local) verificou-se que o crescimento de α é superior ao de γ (0,129 contra 0,093 μm) para a primeiras horas de tratamento e superior para γ em relação à α na nitretação de 27 h (0,392 contra 0,286 μm), havendo uma inversão no comportamento da nitretação, quanto às alturas das fases medidas *in situ* próximo de 9 horas de nitretação de 350 °C;
- A "outra fase" apresenta-se com altura mais elevada que as demais para todas as séries de tratamento que avaliam a altura local em função do tempo e da temperatura. Possivelmente trata-se de uma orientação da austenita expandida que cresce em alguns grãos de domínio ferrítico, dado sua tendência de crescimento ser aproximadamente igual ao da austenita e pela ausência de outros picos de DRX nos difratogramas;
- Da avaliação da altura local em função da temperatura, conclui-se que o tratamento de nitretação realizado a 330 °C por nove horas não promove diferenças significativas de altura, sendo elas de 0,122, 0,118 e 0,128 μm para a γ , α e "outra fase", respectivamente. De modo contrário, para 410 °C por 9 h de nitretação as alturas das fases são bastante distintas, sendo de 0,709, 0,524 e 0,884 μm para a fase α , γ e a "outra fase", nessa sequência;
- Da análise comparativa realizada numa mesma posição, antes e depois da nitretação, conclui-se que os contornos de grãos originais permaneceram inalterados para todas as nitretações desse trabalho e que o crescimento das fases se dá perpendicularmente à superfície;

- Todavia, em todos os tratamentos, a maioria dos domínios observados sofrem de algum tipo de divisão pós-nitretação. Os domínios austeníticos apresentaram fenômeno de maclagem, provavelmente pelo mecanismo de deformação. Por outro lado, alguns grãos de domínio α tendem a apresentar texturização, vindo a exibir uma elevação mais acentuada que as demais fases aqui estudadas;
- As imagens de topografia revelam a natureza linear e exponencial para a mudança de altura das fases nos tratamentos que avaliam o tempo e a temperatura, respectivamente. Nessas figuras está claro que o efeito que predomina na competição entre o *sputtering* e a expansão de fases é esse último, não havendo uma única condição de nitretação para o qual o *sputtering* tenha prevalecido;
- A variação da rugosidade superficial também apresenta um comportamento linear para a série tempo e exponencial para a série temperatura. Os casos de rugosidades mais elevadas foram registradas para as amostras que passaram por nitretações mais severas, as quais apresentam $S_a = 0,150 \mu\text{m}$ e $S_a = 0,108 \mu\text{m}$ para 410°C por 9 horas e 350°C por 27 h, nessa ordem. Todavia, esses valores são classificados como N4 na NBR 8404/1984;
- Os padrões de DRX revelam que há um crescimento contínuo de fases expandidas por N nas séries tempo e temperatura, dada a redução gradual dos picos originais das fases do substrato com o aumento desses parâmetros. Para todos os casos, não foram detectadas precipitações de nitretos de Fe ou Cr. À 370 , 390 e 410°C por 9 horas e 350°C por 27 horas foram observados picos que não pertenciam às fases expandidas, precipitados ou ao substrato. Uma das hipóteses é que esses picos pertençam à ferrita que passaria por uma decomposição espinoidal, como a fase $\alpha+\alpha'$ observada no diagrama TTT desse aço, porém em temperaturas inferiores ao previsto pelo diagrama de transformação tempo-temperatura. Isso foi relacionado à reatividade elevada do plasma e às alterações químicas da amostra;
- A dureza superficial média das amostras nitretadas aumenta em função do tempo e/ou da temperatura. Com relação às medidas feitas em cada fase distinta, comparativamente, a variação dos valores medidos tende a ser fortemente dependente da condição de nitretação e possivelmente também dependente da orientação cristalina dos grãos presentes medidos.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dada a natureza complexa da nitretação por plasma de baixa temperatura e a característica dual das fases do aço estudado, serão listadas aqui algumas sugestões para trabalhos futuros que visam melhorar o entendimento e os avanços aqui obtidos nessa dissertação:

- Fazer cortes na seção transversal das amostras dessa dissertação e avaliar a profundidade da camada nitretada em cada fase com técnicas que levantem a composição química, incluindo átomos intersticiais, como o WDS;
- Correlacionar as alturas coletadas nas amostras dessa dissertação com a espessura da camada nitretada, de modo que a técnica aqui desenvolvida possa ser empregada como um ensaio não destrutivo (END);
- Fazer DRX rasantes nessas amostras, a fim de identificar fases desenvolvidas em diferentes profundidades;
- Identificar com EBSD a estrutura cristalina e as orientações cristalográficas das amostras tratadas nessa dissertação, para confirmar a hipótese levantada de que a monocamada de γ expandida é estável somente para tempos de permanência isotérmica menores que 9 h para a temperatura de 370 a 410 °C;
- Medir a dureza transversal da amostra;
- Fazer ensaios de desgaste e corrosão com o intuito de avaliar se a presença da decomposta $\alpha+\alpha'$ são prejudiciais frente a γ_N ;
- Fazer todos os setups de nitretação, das curvas de aquecimento ao tempo de permanência isotérmica para remoção da camada óxida, interrompendo o processo antes da entrada de nitrogênio e assim avaliar o estado da superfície nessa condição.

REFERÊNCIAS

ALLENSTEIN, A. N. *et al.* Strong evidences of tempered martensite-to-nitrogen-expanded austenite transformation in CA-6NM steel. **Materials Science and Engineering A**, [S. l.], v. 552, p. 569–572, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.05.075>

ALLENSTEIN, A. N. *et al.* Plasma nitriding using high H₂ content gas mixtures for a cavitation erosion resistant steel. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 277, p. 15–24, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.055>

ALLENSTEIN, A. N. *et al.* Improvement of the cavitation erosion resistance for low-temperature plasma nitrided Ca-6NM martensitic stainless steel. **Wear**, [S. l.], v. 309, n. 1–2, p. 159–165, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.11.002>

ALPHONSA, J.; RAJA, V. S.; MUKHERJEE, S. Study of plasma nitriding and nitrocarburizing for higher corrosion resistance and hardness of 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 100, p. 121–132, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.07.014>

ANJOS, A. D. *et al.* Low-temperature plasma nitrocarburizing of the AISI 420 martensitic stainless steel: Microstructure and process kinetics. **Surface & Coatings Technology**, [S. l.], v. 275, p. 51–57, 2015.

ASM HANDBOOK. **Metallography and Microstructures Handbook**. [S. l.: s. n.], v. 9E-book. Disponível em: <https://doi.org/10.1361/asmhba0003771>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 8404 - Indicação do estado de superfícies em desenhos técnicos**. 1. ed. Rio de Janeiro: [s. n.], 1984. E-book.

AZEVEDO, Paulo Roberto Medeiros de. **Introdução à estatística**. 3. ed. Natal: EDUFRN, 2016. E-book.

BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, R. W. K. **Steels: Microstructure and Properties**. 3. ed. Oxford: Elsevier's Science & Technology, 2006. E-book.

BLAWERT, C. *et al.* Plasma immersion ion implantation of stainless steel: Austenitic stainless steel in comparison to austenitic-ferritic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 85, n. 1–2, p. 15–27, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(96\)02880-0](https://doi.org/10.1016/0257-8972(96)02880-0)

BOBADILLA, Margarita; TSCHIPTSCHIN, Andre. On the nitrogen diffusion in a duplex stainless steel. **Materials Research**, [S. l.], v. 18, n. 2, p. 390–394, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1516-1439.337714>

BRACERAS, Iñigo *et al.* Plasma nitriding of the inner surface of stainless steel tubes. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 355, n. October 2017, p. 116–122, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.057>

BRUNATTO, Silvio Francisco. **Nitretação por Plasma de Ferro Sinterizado**. 1993. - gggg, ddd, 1993.

BRUNATTO, Silvio Francisco. **Estudo E Desenvolvimento Do Processo De Sinterização De Compactados De Ferro Com Enriquecimento Simultâneo Superficial De Elementos De Liga Em Descarga Elétrica De Cátodo Oco**. 2000. - Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2000.

CHAPMAN, Brian N. **Glow Discharge Process**. New York: John Wiley & Sons, 1980. *E-book*.

CHRISTIANSEN, T. L.; HUMMELSHØJ, T. S.; SOMERS, M. A. J. Expanded austenite, crystallography and residual stress. **Surface Engineering**, [S. l.], v. 26, n. 4, p. 242–247, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/026708410X12506870724316>

COWLEY, John M. **Diffraction Physics**. 3. ed. Amnterdam: Elsevier, 1995. *E-book*.

CZERWIEC, T. *et al.* Is “expanded austenite” really a solid solution? Mössbauer observation of an annealed AISI 316L nitrided sample. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 811, p. 151972, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151972>

DALTON, J. C.; ERNST, F.; HEUER, A. H. Low-Temperature Nitridation of 2205 Duplex Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, [S. l.], v. 51, n. 2, p. 608–617, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05553-x>

DE SOUSA, Rômulo Ribeiro Magalhães *et al.* Cathodic cage nitriding of AISI 409 ferritic stainless steel with the addition of CH₄. **Materials Research**, [S. l.], v. 15, n. 2, p. 260–265, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000016>

FLAGON. **A História do Aço Inoxidável**. [s. l.], 2019. Disponível em: <http://flagon.com.br/a-historia-do-aco-inoxidavel/>. Acesso em: 10 nov. 2019.

FOLKHARD, Erick. **Welding metallurgy of austenitic stainless steel**. Springer-V ed. New York: Springer-Verlag Wien, 1988. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.2207/qjws1943.41.115>

GIRALDO, Claudia Patricia Serna. **Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex**. 2001. - Universidade de São Paulo, [s. l.], 2001.

GRAVALOS, Márcio Tadeu *et al.* Influência da rugosidade na resistência à corrosão

por pite em peças torneadas de aço inoxidável superaustenítico. **Revista Escola de Minas**, [S. l.], v. 63, n. 1, p. 77–82, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0370-44672010000100013>

GUNN, Robert N. **Duplex Stainless Steels: Microstructure, properties and applications**. Woodhead P ed. [S. l.: s. n.]. E-book. Disponível em: <https://www.elsevier.com/books/duplex-stainless-steels/gunn/978-1-85573-318-3>

GUTIÉRREZ-VARGAS, Gildardo *et al.* Evaluation of thermal embrittlement in 2507 super duplex stainless steel using thermoelectric power. **Nuclear Engineering and Technology**, [S. l.], v. 51, n. 7, p. 1816–1821, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.net.2019.05.017>

GUTIERREZ, Isabel; IZA-MENDIA, Amaia. Process: Hot Workability. *In*: **Duplex stainless steels**. 1. ed. London: British Library, 2009. p. 1–39. E-book.

HAYDEN, H. W.; FLOREEN, S. Influence of Martensite and Ferrite on the Properties of Two-Phase Stainless Steels Having Microduplex Structures. **Metallurgical Transactions**, [S. l.], v. 1, n. 7, p. 1955–1959, 1970. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/bf02642795>

HOGUE, Frauke. **Practical Interpretation of Microstructures**. [S. l.]: ASM INTERNATIONAL, 2003.

INTERNATIONAL STAINLESS STEEL FORUM. **Stainless steel meltshop production**. [s. l.], 2019. Disponível em: <https://www.worldstainless.org/statistics/stainless-steel-meltshop-production/>. Acesso em: 12 jul. 2019.

KOZMINSKI, Emília Lucena de Oliveira. **Análise Microestrutural E Avaliação Mecânica De Juntas Soldadas Por Fricção E Mistura Mecânica (Fsw) Do Aço Inoxidável Dúplex Uns S31803**. 2015. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2015.

LARISCH, B.; BRUSKY, U.; SPIES, H. J. Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 116–119, p. 205–211, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00084-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00084-5)

LI, Yang *et al.* Characteristics of the nitrided layer formed on AISI 304 austenitic stainless steel by high temperature nitriding assisted hollow cathode discharge. **Materials and Design**, [S. l.], v. 64, p. 527–534, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.08.023>

LIMA, João Felipe Vieira. **CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, MECÂNICA E TRIBOLÓGICA DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX SAF 2507 (UNS S32750) NITRETADO POR PLASMA A BAIXA TEMPERATURA**. 2019. - Universidade Federal do Paraná, [s. l.], 2019.

LIPPOLD, J. C.; SAVAGE, W. F. Solidification of Austenitic Stainless Steel Weldments : Part I — A Proposed Mechanism. **Welding Research Supplement**, [S. l.], p. 362–374, 1979.

LIPPOLD, John C. **Welding Metallurgy and Weldability**. 1. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2015. *E-book*.

LIPPOLD, John C.; KOTECKI, Damian J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. 1. ed. New Jersey: John Wiley e Sons INC, 2005. *E-book*.

LYMAN, T. **Atlas of Microstructures of Industrial Alloys - Metals Handbook**. 8. ed. [S. l.]: ASM INTERNATIONAL, 1972. v. 7 *E-book*.

MARTINAVIČIUS, A.; ABRASONIS, G.; MÖLLER, W. Influence of crystal orientation and ion bombardment on the nitrogen diffusivity in single-crystalline austenitic stainless steel. **Journal of Applied Physics**, [S. l.], v. 110, n. 7, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3646493>

MARTINS, Gilberto de Andrade. **Estatística Geral e Aplicada**. 3. ed. São Paulo: Atlas, 2008. *E-book*.

MESA, D. H.; PINEDO, C. E.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Improvement of the cavitation erosion resistance of UNS S31803 stainless steel by duplex treatment. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 205, n. 5, p. 1552–1556, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.014>

MEYER, Paul L. **Probabilidade: Aplicações à Estatística**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1987. *E-book*.

MINGOLO, N.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; PINEDO, C. E. On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 201, n. 7 SPEC. ISS., p. 4215–4218, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.060>

MORALES, E. V. *et al.* **Remarks on the evolution and performance of the different austenite morphologies at the simulated HAZs of a 2205 duplex stainless steel**. [S. l.: s. n.] Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.002>

MORETTIN, Pedro A.; BUSSAB, Wilton O. **Estatística Básica- Saraiva**. 6. ed. São Paulo: Saraiva, 2010. *E-book*.

MUTHUPANDI, V. *et al.* Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds. **Materials Science and Engineering A**, [S. l.], v. 358, n. 1–2, p. 9–16, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00077-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00077-7)

NAGATSUKA, Kimiaki; NISHIMOTO, Akio; AKAMATSU, Katsuya. Surface hardening

of duplex stainless steel by low temperature active screen plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 205, n. SUPPL. 1, p. S295–S299, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.012>

NEWMAN, Mark. **SANDVIK AND THE HISTORY OF DUPLEX**. [s. l.], 2019. Disponível em: <https://www.materials.sandvik/en/materials-center/expert-columns/archive/2019/05/sandvik-and-the-history-of-duplex/>. Acesso em: 22 set. 2019.

NILSSON, J. O. Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology (United Kingdom)**, [S. l.], v. 8, n. 8, p. 685–700, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.8.685>

NILSSON, J. O.; WILSON, A. Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507. **Materials Science and Technology**, [S. l.], v. 9, n. 7, p. 545–554, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/mst.1993.9.7.545>

NÚÑEZ DE LA ROSA, Yamid E. *et al.* Effect of Low-Temperature Plasma Nitriding on Corrosion and Surface Properties of Duplex Stainless Steel UNS S32205. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [S. l.], v. 29, n. 4, p. 2612–2622, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04753-6>

OGAWA, T.; KOSEKI, T. Effect of composition profiles on metallurgy and corrosion behavior of duplex stainless steel weld metals. **Welding Research Supplement**, [S. l.], v. 68, n. 5, p. 181–191, 1989.

OHMORI, Yasuya *et al.* Mechanism of Widmanstätten Austenite Formation in a δ/γ Duplex Phase Stainless Steel. **ISIJ International**, [S. l.], v. 35, n. 8, p. 969–975, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.35.969>

OLYMPUS. **Suporte OLS4100**. [s. l.], 2020. Disponível em: <https://www.olympus-ims.com/pt/metrology/ols4100/>. Acesso em: 21 jul. 2020.

OUTOKUMPU. Handbook of Stainless Steel. [S. l.], p. 1–89, 2013. Disponível em: <http://www.outokumpu.com/sitecollectiondocuments/outokumpu-stainless-steel-handbook.pdf>

PADILHA, Angelo Fernando; PLAUT, Ronald Lesley. Phase Transformation and Microstructure. In: ALVAREZ-ARMAS, Iris; DEGALLAIX-MOREUIL, Suzanne (org.). **Duplex Stainless Steels**. 1. ed. London: ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc., 2009. p. 447. *E-book*.

PINEDO, Carlos Eduardo; VARELA, Luis Bernardo; TSCHIPTSCHIN, André Paulo. Low-temperature plasma nitriding of AISI F51 duplex stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 232, p. 839–843, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.06.109>

PINTAUDE, Giuseppe *et al.* Wear and Corrosion Resistances of Active Screen Plasma-Nitrided Duplex Stainless Steels. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [S. l.], v. 28, n. 6, p. 3673–3682, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04114-y>

PRAMANIK, Alokesh *et al.* WELDABILITY AND MACHINABILITY OF DUPLEX STAINLESS STEEL. *In: Stainless steel: Microstructure, mechanical properties and methods of application*. 1. ed. New York: Nova Science Publishers, Inc, 2015. p. 291. *E-book*.

ROVANI, Ane C. *et al.* Scratch resistance of low-temperature plasma nitrided and carburized martensitic stainless steel. **Wear**, [S. l.], v. 376–377, p. 70–76, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.01.112>

SANDVIK. **Datasheet: SANDVIK 3RE60**. [S. l.: s. n.]

SASIDHAR, K. N.; MEKA, S. R. Thermodynamic reasoning for colossal N supersaturation in austenitic and ferritic stainless steels during low-temperature nitridation. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 7996, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44410-0>

SCHEUER, Cristiano José. **Computanto Tribológico e Resistência a Corrosão do Aço Inoxidável Martensítico AISI 420 Cementado Por Plasma a Baixa Temperatura**. 2015. - Universidade Federal do Paraná, [s. l.], 2015.

SIEURIN, Henrik; SANDSTRÖM, Rolf. Austenite reformation in the heat-affected zone of duplex stainless steel 2205. **Materials Science and Engineering A**, [S. l.], v. 418, n. 1–2, p. 250–256, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.11.025>

SILVA, Carlos Alberto da. **Estudo para verificação da possibilidade de substituição do aço inoxidável martensítico fundido de componentes internos de válvulas tipo gaveta usadas em refinarias de petróleo por aço inoxidável dúplex fundido**. 2007. - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo Carlos, [s. l.], 2007.

TSCHIPTSCHIN, A. P. *et al.* Development and microstructure characterization of single and duplex nitriding of UNS S31803 duplex stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 327, p. 83–92, 2017 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.08.018>

TSCHIPTSCHIN, André Paulo *et al.* Thermal stability of expanded austenite formed on a DC plasma nitrided 316L austenitic stainless steel. **Thin Solid Films**, [S. l.], v. 644, n. May, p. 156–165, 2017 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.065>

UMEMURA, M. T. *et al.* Assessment of tribological properties of plasma nitrided 410S ferritic-martensitic stainless steels. **Wear**, [S. l.], v. 426–427, n. December 2018, p. 49–

58, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.12.092>

VANDER VOORT, G. F. **ASM Micrograph Database**. [S. l.]: ASM INTERNATIONAL, 2003. *E-book*.

VLACK, Lawrence H. Van. **Princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: Addison-Wesley Publishing Company, INC, 2000. *E-book*. Disponível em: <http://books.google.com/books?id=bASsPgAACAAJ&pgis=1>

WRIGHT, Roger N.; WOOD, J. R. Fe-Cr-Mn microduplex ferritic-martensitic stainless steels. **Metallurgical Transactions A**, [S. l.], v. 8, n. 12, p. 2007–2011, 1977. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/bf02646575>

WU, D. *et al.* Orientation dependence of nitrogen supersaturation in austenitic stainless steel during low-temperature gas-phase nitriding. **Acta Materialia**, [S. l.], v. 79, p. 339–350, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.07.007>

XIAOLEI, Xu *et al.* A comparative study on microstructure of the plasma-nitrided layers on austenitic stainless steel and pure Fe. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 192, n. 2–3, p. 220–224, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.085>

YANG, Yinhui *et al.* The effect of large heat input on the microstructure and corrosion behaviour of simulated heat affected zone in 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 53, n. 11, p. 3756–3763, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.07.022>

ZHANG, Z. L.; BELL, T. Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel. **Surface Engineering**, [S. l.], v. 1, n. 2, p. 131–136, 1985. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/sur.1985.1.2.131>

ZIMMERMANN, Margarita R. B. **Nitreção a plasma de um aço inoxidável duplex 2205**. 2014. - Universidade de São Paulo, [s. l.], 2014.

APÊNDICE 1 – CARTAS DE DRX DE 30 A 80°

TABELA A1 – DADOS DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X CONSIDERADOS NA DISSERTAÇÃO

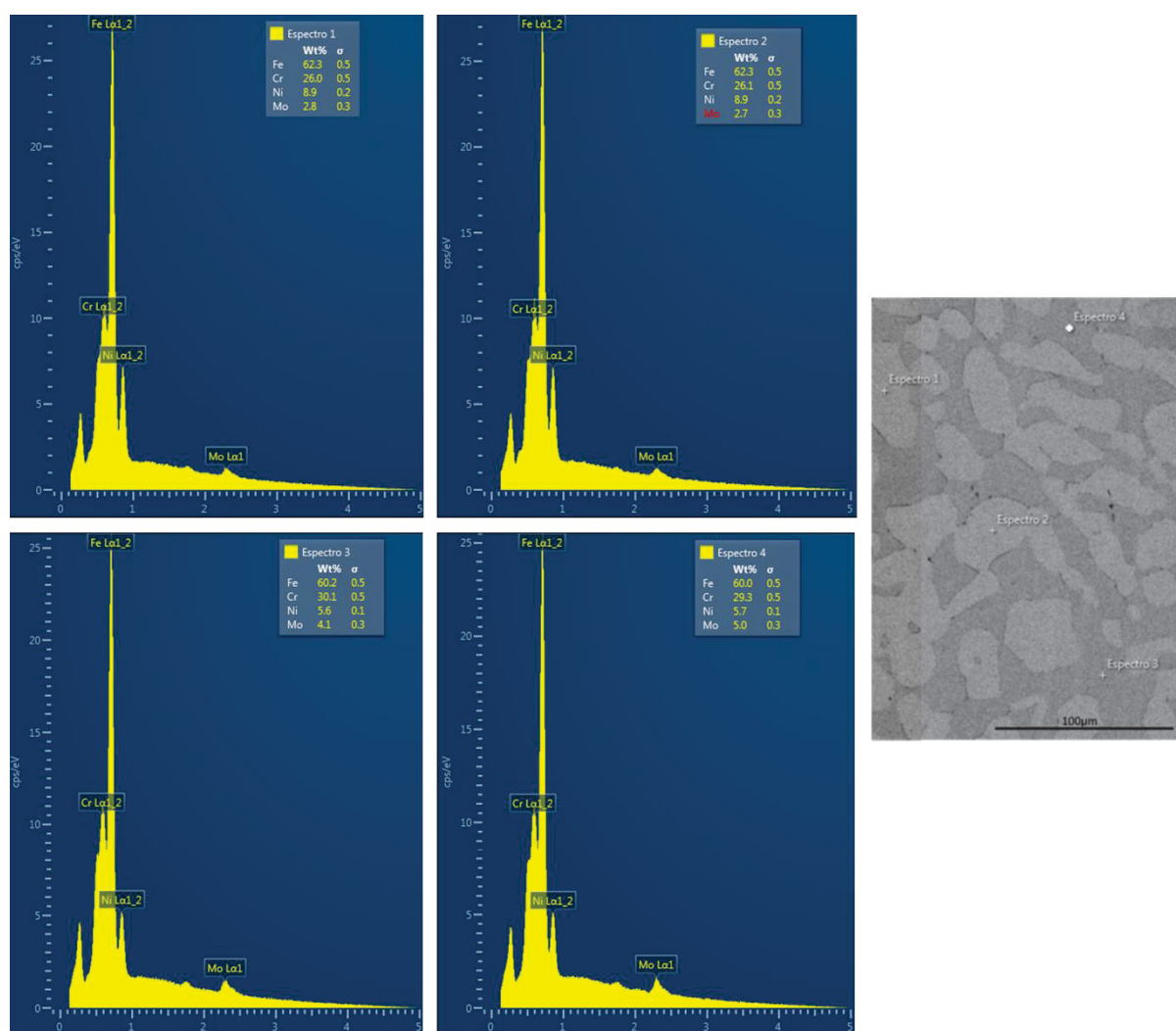
Carta	Fase	Índice de Miller	d (Å)	2 θ (°)	Intensidade (%)
00-052-0512	γ	(111)	2,09	43,28	100,00
00-052-0513	γ	(200)	1,81	50,41	42,10
00-052-0514	γ	(220)	1,28	74,05	17,50
01-085-1410	α	(110)	2,04	44,35	100,00
01-085-1410	α	(200)	1,44	64,53	11,60
03-065-2899	CrN	(111)	2,40	37,52	82,90
03-065-2900	CrN	(200)	2,07	43,59	100,00
03-065-2901	CrN	(220)	1,47	63,35	46,90
03-065-2902	CrN	(311)	1,25	76,02	20,70
00-035-0804	Cr ₂ N	(110)	2,41	37,35	15,00
00-035-0805	Cr ₂ N	(002)	2,24	40,19	21,00
00-035-0806	Cr ₂ N	(111)	2,12	42,61	100,00
00-035-0809	Cr ₂ N	(112)	1,64	56,01	19,00
00-035-0811	Cr ₂ N	(300)	1,39	67,35	15,00
00-035-0812	Cr ₂ N	(113)	1,27	74,70	13,00
01-072-2127	Fe ₂ N	(100)	2,39	37,53	15,40
01-072-2128	Fe ₂ N	(002)	2,21	40,89	20,40
01-072-2129	Fe ₂ N	(011)	2,10	42,94	100,00
01-072-2130	Fe ₂ N	(012)	1,62	56,71	16,50
01-072-2132	Fe ₂ N	(110)	1,38	67,72	13,30
01-072-2134	Fe ₂ N	(103)	1,25	75,89	10,40
01-086-0234	Fe ₃ N	(110)	2,35	38,29	18,30
01-086-0235	Fe ₃ N	(002)	2,19	41,22	23,20
01-086-0236	Fe ₃ N	(111)	2,07	43,71	100,00
01-086-0240	Fe ₃ N	(112)	1,60	57,52	15,50
01-086-0245	Fe ₃ N	(300)	1,36	69,24	12,50
01-086-0248	Fe ₃ N	(113)	1,24	76,86	10,80
01-089-7101	Fe ₈ N	(112)	2,48	36,15	2,00
01-089-7103	Fe ₈ N	(202)	2,12	42,70	100,00
01-089-7104	Fe ₈ N	(220)	2,02	44,78	54,50
01-089-7105	Fe ₈ N	(103)	1,97	46,07	6,00
01-089-7109	Fe ₈ N	(213)	1,62	56,72	5,30
01-089-7110	Fe ₈ N	(004)	1,57	58,66	5,70
01-089-7111	Fe ₈ N	(312)	1,57	58,85	3,50
01-089-7114	Fe ₈ N	(400)	1,43	65,19	12,30
01-089-7122	Fe ₈ N	(224)	1,24	76,71	7,40
01-089-7123	Fe ₈ N	(332)	1,24	76,87	3,90

FONTE: O autor (2020).

APÊNDICE 2 – EDS DAS FASES SEM TRATAMENTO

EDS obtido no centro de microscopia eletrônica da UFPR (CME-UFPR). O aparelho utilizado foi o EDS (Oxford) com software AZ Tech (*Advanced*) e detetor tipo SDD de 80 mm² acoplado ao microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 LMU. Foram feitos EDSs pontuais em cada fase, conforme pode se ver abaixo. Dois deles na fase clara (espectros 1 e 2) e dois na fase escura (espectros 3 e 4). O teor de Cr e Ni servirão de padrão para rastrear a α e a γ , respectivamente, uma vez que o Cr é tido como elementos ferritizante e o Ni é austenitizante. Os resultados desse ensaio revelaram que a fase clara possui maior quantidade de Ni enquanto a fase escura e continua possui a maior quantidade de Cr.

FIGURA A1 – EDS DA AMOSTRA COMO RECEBIDA



FONTE: O autor (2020).

APÊNDICE 3 – ALTURA LOCAL DAS FASES

As alturas de cada fase foram colocadas abaixo. Esses valores são baseados na região não tratada da amostra, ou seja, o zero está na zona protegida pela máscara de tratamento. O erro indicado ao lado de cada altura, corresponde um intervalo de confiança de 99% e é o resultado do produto da distribuição t (função INVT() do Microsoft EXCEL) e do desvio padrão (EQUAÇÃO 5) dividido pela raiz do número de amostras ($n < 30$), ou simplesmente pela diferença entre um dos limites e a média.

TABELA A2 – VALORES DE ALTURA LOCAL COM O RESPECTIVO ERRO

	Austenita	Erro	Ferrita	Erro	Outra Fase	Erro
	(μm)	(μm)	(μm)	(μm)	(μm)	(μm)
350 °C 1 h	0,0930	$\pm 0,0049$	0,1296	$\pm 0,0043$	0,1334	$\pm 0,0062$
350 °C 3 h	0,0976	$\pm 0,0052$	0,1504	$\pm 0,0054$	0,1644	$\pm 0,0088$
350 °C 9 h	0,1727	$\pm 0,0097$	0,1663	$\pm 0,0055$	0,2055	$\pm 0,0193$
350 °C 27 h	0,3923	$\pm 0,0227$	0,2868	$\pm 0,0163$	0,4596	$\pm 0,0377$
330 °C 9 h	0,1219	$\pm 0,0082$	0,1181	$\pm 0,0070$	0,1280	$\pm 0,0080$
370 °C 9 h	0,2250	$\pm 0,0326$	0,2046	$\pm 0,0130$	0,2988	$\pm 0,0209$
390 °C 9 h	0,3995	$\pm 0,0426$	0,3367	$\pm 0,0125$	0,5432	$\pm 0,0444$
410 °C 9 h	0,7087	$\pm 0,0651$	0,5242	$\pm 0,0484$	0,8842	$\pm 0,0627$

FONTE: O autor (2020).

APÊNDICE 4 – DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE DAS AMOSTRAS

Na tabela abaixo, são apresentados os valores de nanodureza e módulo de elasticidade E com os respectivos desvios padrões. O módulo de elasticidade E não foi usado nas discussões dessa dissertação, mas foi obtido pelo software de gerenciamento de dados do nanodurômetro.

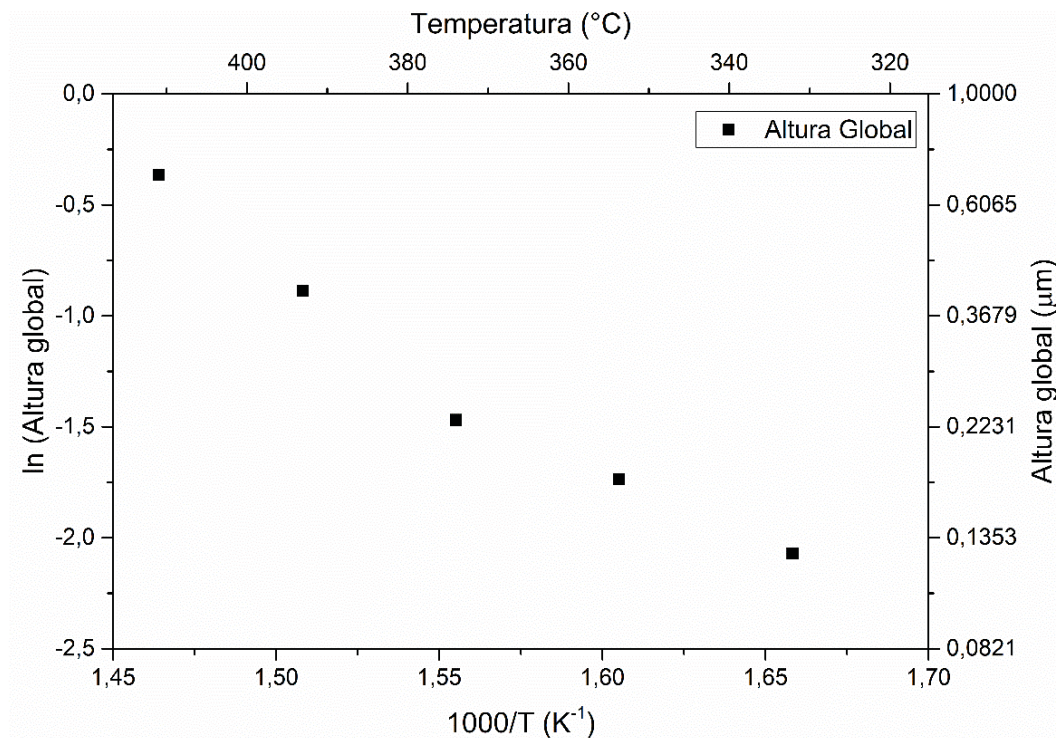
TABELA A3 – VALORES DE DUREZA ($HV_{0,002}$) DAS AMOSTRAS NITRETADAS E COMO RECEBIDA

	Fase	$HV_{0,002}$	DP	E	DP
Sem tratamento	Ferrita	316,60	5,30	215,90	5,20
	Austenita	285,80	8,90	197,00	9,20
350 °C 1 h	Ferrita	872,90	69,10	202,90	18,90
	Austenita	633,50	45,80	181,10	16,00
	Outra	818,20	50,20	193,10	13,30
350 °C 3 h	Ferrita	1018,30	63,70	216,80	14,90
	Austenita	772,60	33,40	190,50	10,60
	Outra	987,70	41,70	207,50	10,00
350 °C 9 h	Ferrita	991,40	60,10	213,10	14,50
	Austenita	872,10	79,20	202,10	20,90
	Outra	1043,40	141,50	200,00	29,40
350 °C 27 h	Ferrita	1259,80	173,50	218,10	31,20
	Austenita	1355,40	214,10	232,20	38,60
	Outra	1117,30	284,50	212,00	57,00
330 °C 9 h	Ferrita	643,40	59,10	194,20	20,80
	Austenita	552,70	51,90	187,30	21,70
	Outra	641,70	46,60	183,90	15,80
370 °C 9 h	Ferrita	1033,00	83,90	208,20	18,10
	Austenita	1295,30	116,30	226,90	21,40
	Outra	1456,00	300,60	234,70	48,90
390 °C 9 h	Ferrita	1145,10	230,30	214,30	46,30
	Austenita	1396,90	196,40	238,80	34,80
	Outra	1217,60	173,00	206,20	30,10
410 °C 9 h	Ferrita	1398,40	152,10	232,60	25,80
	Austenita	1301,20	135,10	226,30	24,50
	Outra	1332,80	374,30	239,40	70,20

FONTE: O autor (2020).

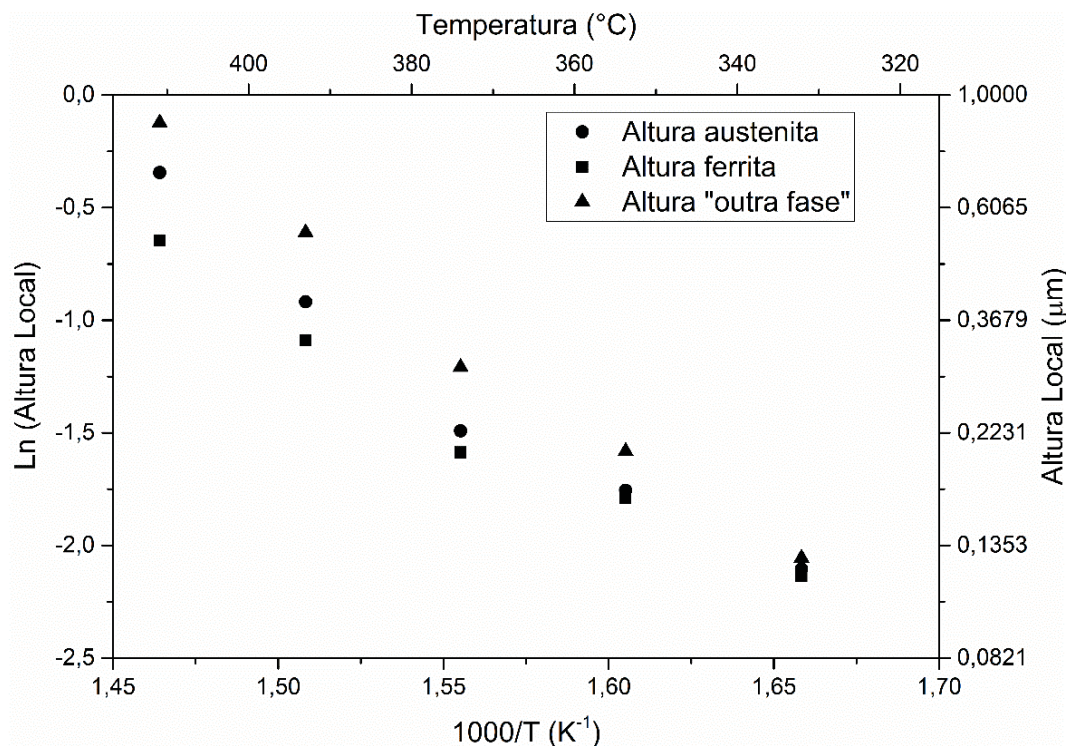
APÊNDICE 5 – CURVAS DE ARRHENIUS E RAIZ QUADRADA DO TEMPO

FIGURA A2 – CURVA DE ARRHENIUS DA ALTURA GLOBAL



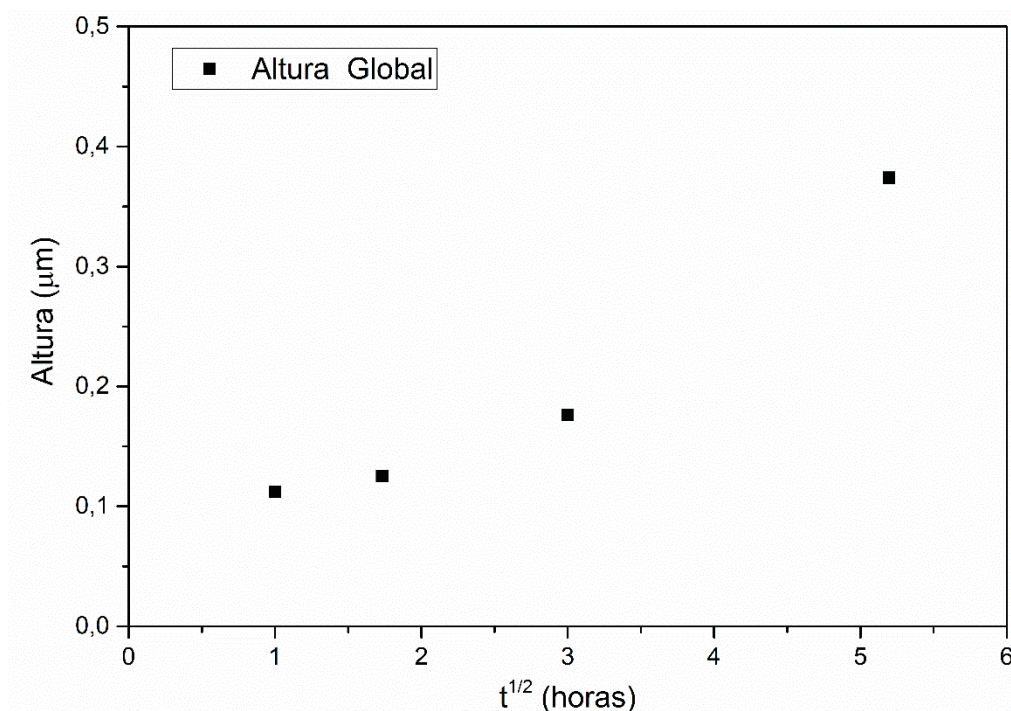
FONTE: O autor (2020).

FIGURA A3 – CURVA DE ARREHNIUS DA ALTURA LOCAL



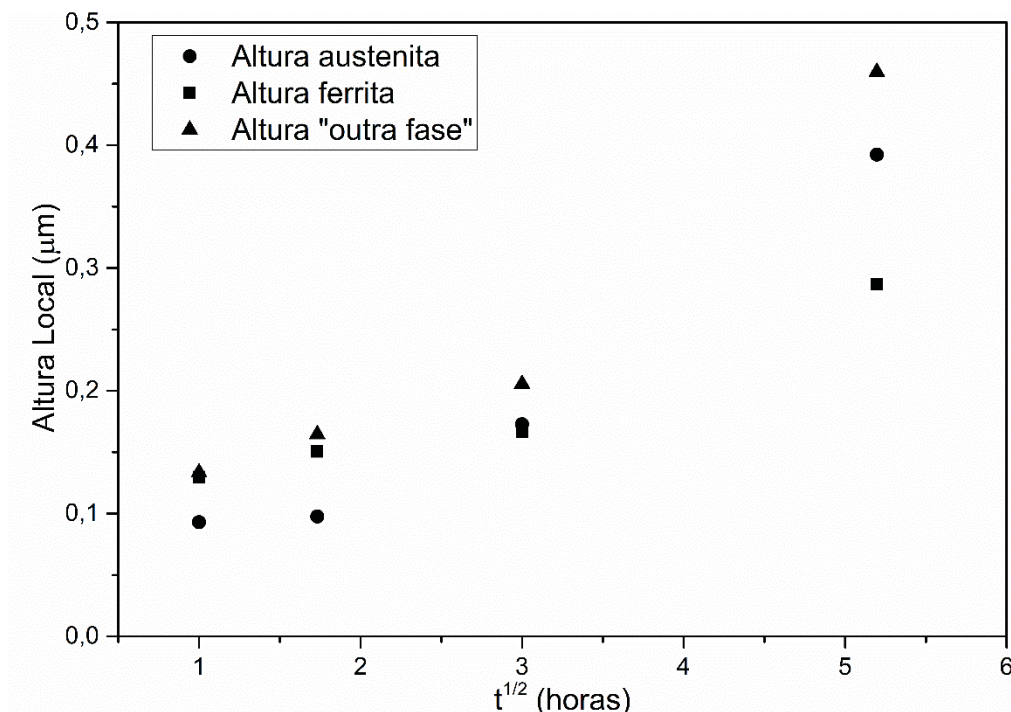
FONTE: O autor (2020).

FIGURA A4 – ALTURA GLOBAL EM FUNÇÃO DA RAIZ QUADRADA DO TEMPO



FONTE: O autor (2020).

FIGURA A5 – ALTURA LOCAL EM FUNÇÃO DA RAIZ QUADRADA DO TEMPO

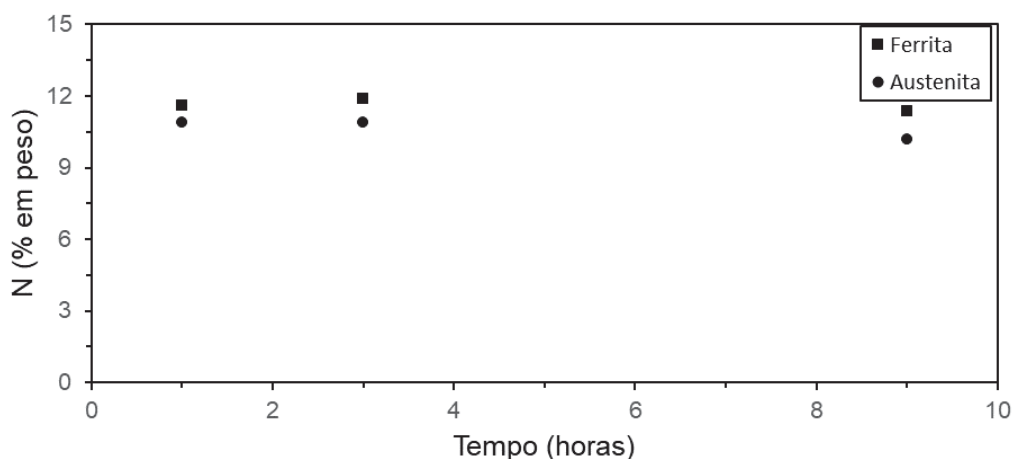


FONTE: O autor (2020).

ANEXO 1 – WDS DO SAF 2507 NITRETADO POR PLASMA (NESAP)

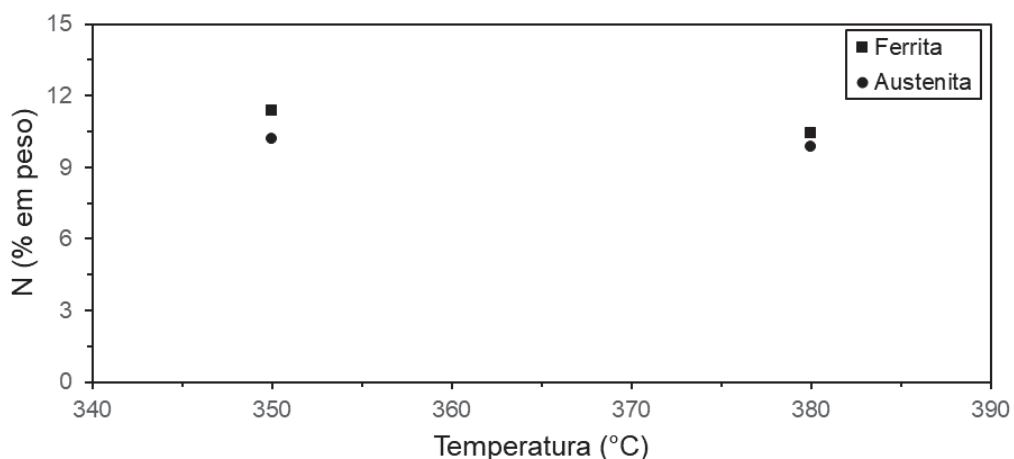
As medidas de análise química por WDS obtido no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (CMCM-UTFPR), aos cuidados do professor Dr. Júlio Cesar Klein das Neves, foram feitas utilizando um equipamento OXFORD Instruments® Inca Wave WDS 500 acoplado a um microscópio eletrônico de varredura ZEISS-EVO® MA 15. Tais amostras e análises são pertencentes ao Núcleo de excelência em Engenharia de Superfícies com ênfase em tratamentos Assistidos por Plasma – NESAP. As imagens abaixo mostram o percentual mássico de N em função do tempo e da temperatura.

FIGURA A6 – TEOR DE N DE AMOSTRAS NITRETADAS EM FUNÇÃO DO TEMPO



FONTES: O autor (2020).

FIGURA A7 – TEOR DE N DE AMOSTRAS NITRETADAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA



FONTE: O autor (2020).

ANEXO 2 – EDS DO SAF 2507 NITRETADO POR PLASMA (NESAP)

EDS obtido no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (CMCM-UTFPR), utilizando um OXFORD Instruments® EDS X-Max acoplado a um microscópio eletrônico de varredura ZEISS-EVO® MA 15. Tais amostras e análises são pertencentes ao NESAP. Na tabela e gráficos abaixo são mostrados o percentual mássico dos elementos nas fases como função do tempo e da temperatura.

TABELA A4 – PORCENTAGEM EM PESO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS CONTIDOS EM CADA FASE PÓS-NITRETAÇÃO

Tratamento	Fase	Elementos Químicos (% em peso)								
		Si	P	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
350 °C / 1 h	γ	0.39	0.02	0.20	24.66	0.98	63.01	7.87	0.09	2.78
	α	0.48	0.01	0.13	27.31	0.87	61.36	5.11	0.16	4.56
350 °C / 3 h	γ	0.37	-	0.13	24.59	0.92	63.34	7.76	0.10	2.78
	α	0.44	0.08	0.22	27.45	0.86	61.38	5.07	0.16	4.35
350 °C / 9 h	γ	0.42	0.02	0.13	25.00	0.94	62.31	8.08	0.06	3.03
	α	0.47	0.07	0.17	28.06	0.84	59.94	5.32	0.13	5.00
380 °C / 9 h	γ	0.41	0.00	0.21	24.78	0.93	62.87	7.93	0.21	2.67
	α	0.43	0.02	0.17	27.68	0.78	61.13	5.10	0.21	4.47

FONTE: O autor (2020).

ANEXO 3 – DRX DO SAF 2507 NITRETADO POR PLASMA (NESAP)

Na FIGURA A8 são encontrados os resultados de DRX das amostras nitretadas a 350 °C por 1, 3 e 9 h e 380 °C por 9 h, obtidos no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS). As linhas na cor azul foram feitas com feixes de raios-X rasantes a superfície em 10°, enquanto as curvas verdes e vermelhas são rasantes de 5 e 2°, nessa ordem.

De modo semelhante, na FIGURA A9 foram plotados os DRX rasantes de 1°, 2° e 5° das amostras nitretadas por 1, 3 e 9 horas por 350 °C, obtidos na PUC-PR aos cuidados do professor Paulo Cesar Soares.

FIGURA A8 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X RASANTES DO LNLS DE AMOSTRAS NITRETADAS E COMO RECEBIDA

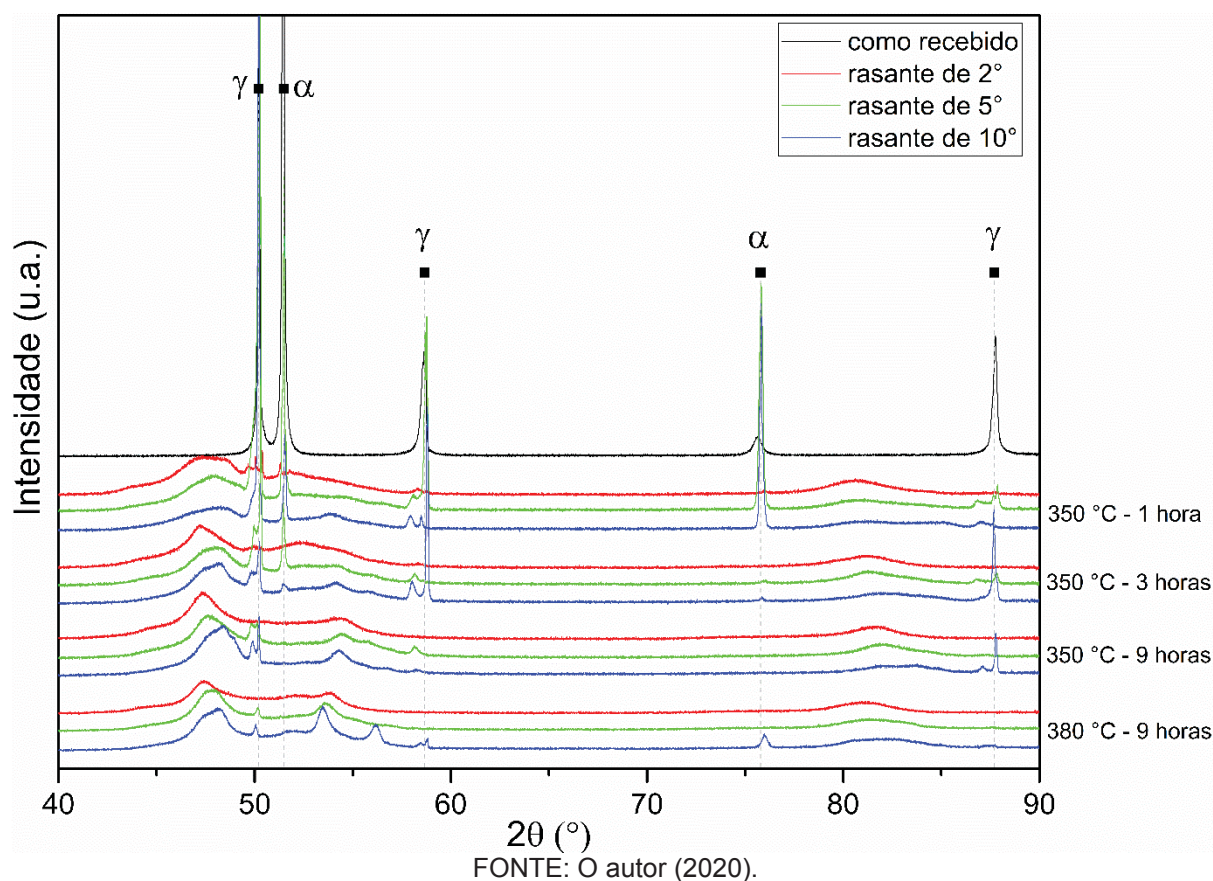
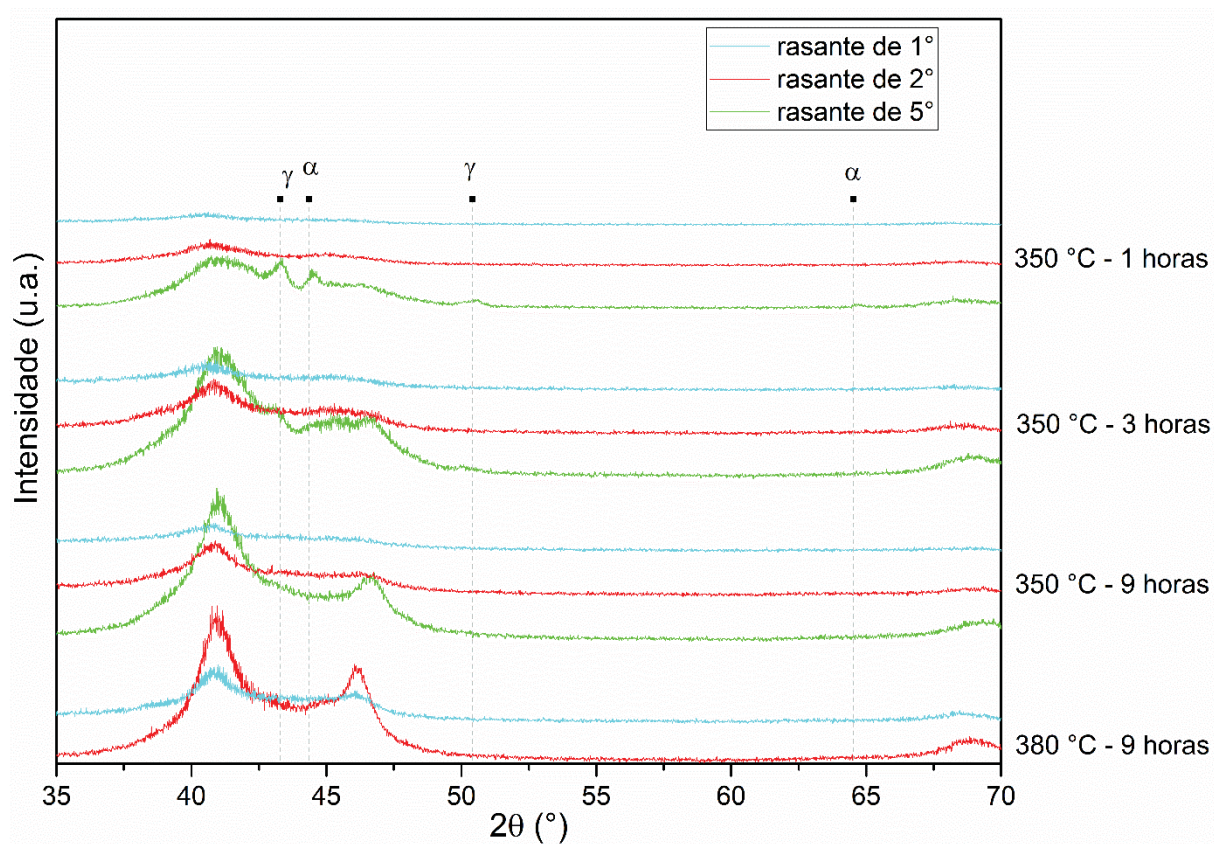


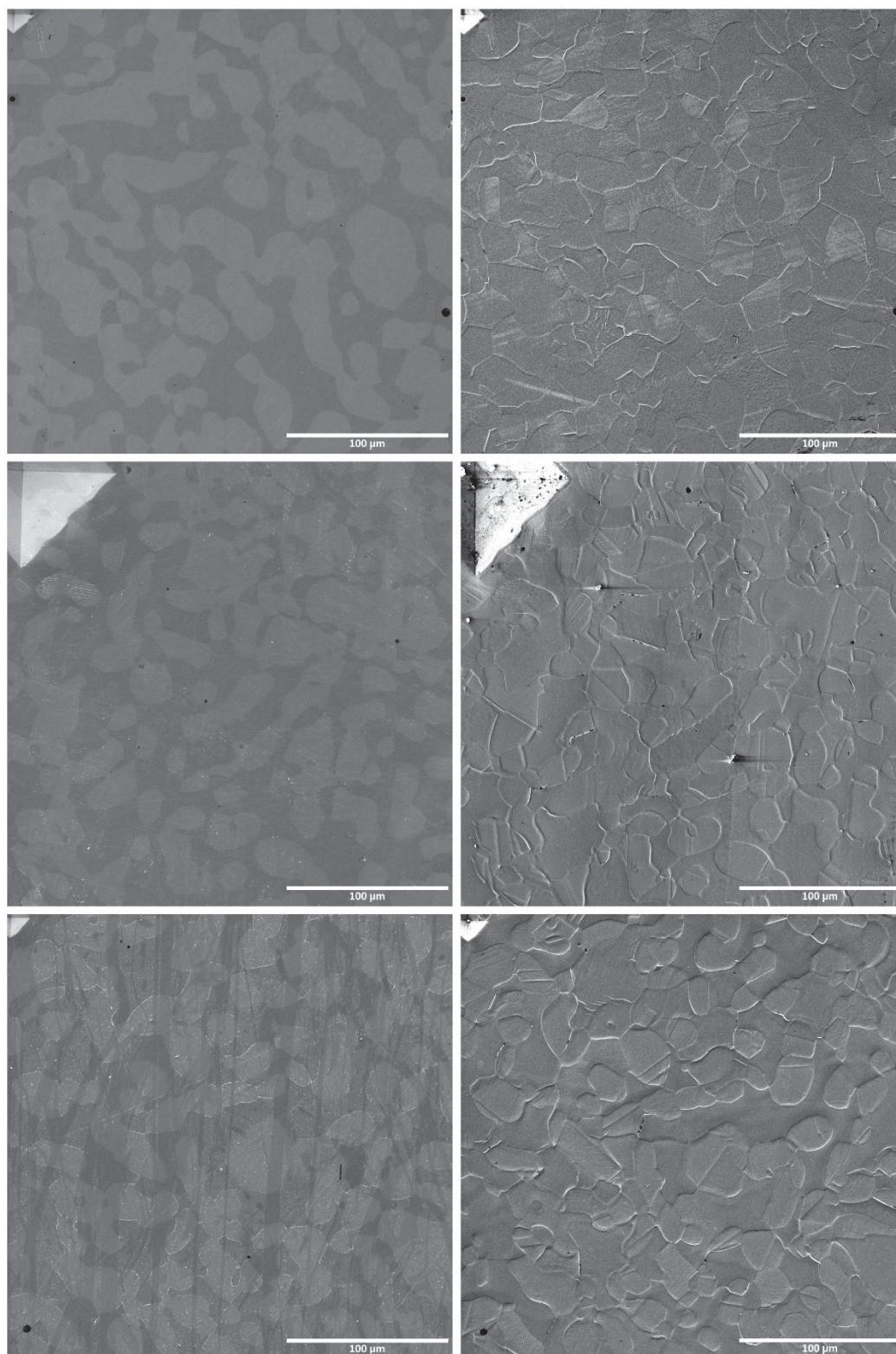
FIGURA A9 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X RASANTES DA PUC-PR DE AMOSTRAS NITRETADAS



FONTE: O autor (2020).

ANEXO 4 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VAREDURA SE E BSE DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA (NESAP)

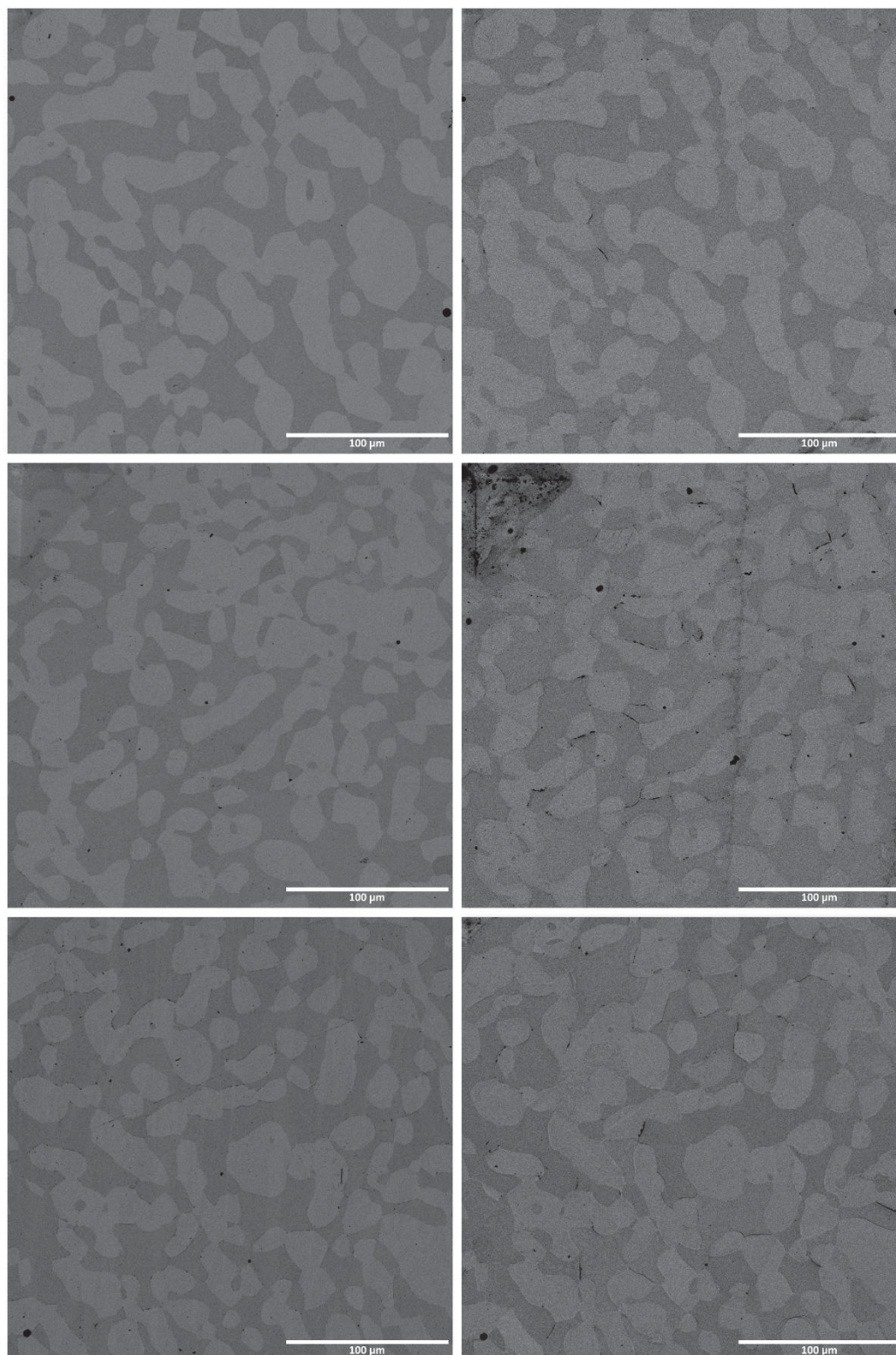
FIGURA A10 – MEV (SE) DAS AMOSTRAS ANTES E DEPOIS DA NITRETAÇÃO



FONTE: O autor (2020).

LEGENDA: a) 1 hora b) 3 horas c) 9 horas

FIGURA A11 – MEV (BSE) DAS AMOSTRAS ANTES E DEPOIS DA NITRETAÇÃO



FONTE: O autor (2020).

LEGENDA: a) 1 hora b) 3 horas c) 9 horas